

UNIVERSITE DU QUEBEC

MEMOIRE PRESENTE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE POUR L'OBTENTION

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (PHYSIQUE)

PAR

MOHAMED SADDEK BOUMERZOUG

METHODE VARIATIONNELLE DANS LE PROBLEME

QUANTIQUE DE TROIS CORPS

JUIN 1986

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

A mes parents

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Docteur John Miletic, directeur de recherche, pour avoir accepté de me guider dans ce travail.

Je veux également exprimer ma reconnaissance au Docteur Louis Marchildon avec lequel j'ai énormément appris sur la mécanique quantique et son vaste domaine d'application.

Mes remerciements vont également au Docteur Adel Antippa pour ses précieux conseils pédagogiques.

Je remercie aussi le Docteur Jerzy Sochanski du service de l'informatique, pour son aide dans la programmation ainsi que le Docteur Camille Chapados, grâce à qui ce travail a pris sa forme définitive. Je remercie également les professeurs et chercheurs du département de physique et tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

RESUME

Le problème quantique de trois particules, dans le cas où une particule est fixe, interagissant par un potentiel coulombien est ramené à un problème variationnel. Un calcul détaillé de l'énergie dans l'état fondamental est présenté et les résultats numériques correspondants sont obtenus pour les atomes à deux électrons. Au lieu de considérer le système de coordonnées interparticulaires qui satisfait la relation triangulaire, ce qui présente un inconvénient pour les limites d'intégration, nous avons choisi un système de coordonnées (x, t, u) de manière que les variables x et u soient indépendantes dans leurs domaines de variation. Afin de tenir compte de la corrélation électron-électron et en s'inspirant des articles de Srivastava* et Mu-Shiang**, la fonction d'onde est choisie de telle sorte que la distance r_{12} entre les deux électrons est exprimée explicitement par une fonction logarithmique. Nous utilisons deux paramètres variationnels et nos résultats sont nettement meilleurs que ceux qui utilisent deux et trois paramètres.

*: M. K. Srivastava, R. K. Bhaduri, and A. K. Dutta,

Phys. Rev. A 14, 1961 (1976)

** : Wu. Mu-Shiang, Phys. Rev. A 26, 1762 (1982)

TABLE DES MATIERES

	Page
RESUME.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIERES.....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
INTRODUCTION.....	1
 CHAPITRES	
I. FORMULATION DU PROBLEME.....	5
I.1 Cas général.....	5
I.2 Cas particulier traité.....	10
I.3 Choix du système de coordonnées.....	14
II. METHODE DE CALCUL.....	17
II.1 Equivalence entre l'équation de Schrödinger et le principe variationnel.....	17
II.2 Etat fondamental.....	19
II.3 Etats excités.....	22
III. CALCUL VARIATIONNEL.....	26
III.1 Choix de la fonction d'onde.....	26
III.2 Détermination de l'énergie du niveau fonda- mental.....	30
III.3 Calcul de $\langle r_{12} \rangle$ et $\langle r_1 \rangle$	42
IV. PASSAGE DU CALCUL ANALYTIQUE AU CALCUL NUMERIQUE...	45

IV.1 Principe de calcul utilisé par le sous-programme ZXMIN.....	45
IV.2 Procédé des calculs numériques.....	47
IV.3 Ordinogramme du programme utilisé.....	51
V. RESULTATS ET DISCUSSION.....	54
V.1 Energie de l'état fondamental.....	54
V.2 Entraînement du noyau.....	55
V.3 Résultats.....	57
V.4 Corrélation électron-électron.....	58
V.4.1 Approximation de Hartree-Fock.....	64
V.4.2 Modèle de charge effective.....	64
V.4.3 Distribution de la variable r_{12}	65
CONCLUSION.....	72
BIBLIOGRAPHIE.....	74
ANNEXE A: Listage du programme (INPUT, OUTPUT) utilisé pour les calculs numériques.....	76
ANNEXE B: Listage du sous-programme ZXMIN utilisé pour la détermination des paramètres s et c.....	86
ANNEXE C: Listage du sous-programme DCADRE utilisé pour l'évaluation des intégrales.....	100
ANNEXE D: Equation de Schrödinger dans le système de coordonnées du centre de masse et coordonnées relatives.....	114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
1	Différents opérateurs correspondant à $Z = 1$	59
2	Différents opérateurs correspondant à $Z = 2$	60
3	Différents opérateurs correspondant à $Z = 3$	61
4	Différents opérateurs correspondant à $Z = 4$	62
5	Energie de l'état fondamental ($-E_0$) en u.a	63
6	Effet de la corrélation électron-électron.....	70

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
1	Système de trois particules, chacune définie par sa masse et sa charge.....	6
2	Atome à deux électrons. Le noyau est pris comme centre du référentiel.....	11
3	Atome à deux électrons, représenté dans le système de coordonnées r , θ et φ	13
4	Comparaison des fonctions de corrélation.....	29
5	Comparaison des fonctions de distribution de r_{12} ..	69
6	Fonctions de distribution de r_{12} pour l'atome d'hélium.....	70

INTRODUCTION

Le problème de trois corps en mécanique quantique, consiste à résoudre l'équation de Schrödinger relative à un système quantique composé de trois particules et assujetti à un potentiel connu V (dans notre cas, coulombien):

$$H\Phi = E\Phi \quad (1)$$

où H est l'hamiltonien du système, Φ est la fonction d'onde correspondante et E est la valeur propre de l'énergie.

Nous nous sommes proposés d'étudier ce problème dans le cas où une des particules est fixe. Les masses, les charges des particules et le potentiel d'interaction sont donnés. Afin de donner la forme la plus simple au problème et le rendre analytiquement traitable il faut choisir le système de coordonnées le plus commode. Il faut aussi choisir la méthode approchée appropriée au problème qui dans notre cas est la méthode variationnelle. L'équation (1) peut être résolue de manière exacte dans très peu de cas. Dans la plupart des cas on utilise des méthodes approchées. Le premier succès en ce sens fut réalisé par Hylleraas⁽¹⁾ (1928) pour l'atome d'hélium. Cette méthode fut ensuite développée par Hart et Herzberg⁽²⁾ (1957). Pekeris⁽³⁾ (1958) utilisa le système de coordonnées

périmétriques, définies par :

$$u = r_1 + r_2 - r_{12}$$

$$v = r_2 + r_{12} - r_1$$

$$w = r_1 + r_{12} - r_2$$

où r_1 et r_2 sont les distances respectives des deux électrons au noyau et r_{12} la distance entre eux. Ces coordonnées avaient l'avantage, par rapport aux coordonnées interparticulaires et elliptiques, utilisées par ses prédécesseurs, d'être indépendantes dans leurs domaines de définition. Pekeris proposa la fonction d'onde :

$$\Phi = \exp\{-(u+v+w)\} \sum_{lmn} C_{lmn} L_l(u) L_m(v) L_n(w) \quad (2)$$

où L_n est le polynôme de Laguerre normalisé d'ordre n . Pour déterminer les C_{lmn} , cet auteur introduisit cette fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger, il utilisa les relations entre les fonctions successives de Laguerre et leurs dérivées et il obtint un nombre de relations de récurrence compliquées entre les C_{lmn} . Pour tout nombre donné de termes, les relations de récurrence nécessitaient des équations linéaires déterminant les C_{lmn} et la solution de ces équations linéaires était équivalente à résoudre un problème variationnel linéaire. Pekeris développa une fonction d'onde contenant 1078 termes et trouva l'énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium avec une précision de $1/10^9$. Jusqu'à présent ce calcul demeure le plus précis. Frost⁽⁴⁾ (1964), en se basant sur les calculs de Pekeris,

a utilisé la fonction d'onde :

$$\Phi = \exp(-(u+v+w)) \sum_{lmn} C_{lmn} u^l v^m w^n \quad (3)$$

où u , v et w sont les coordonnées périmétriques. Au lieu de déterminer les C_{lmn} comme dans le cas de Pekeris, cet auteur a calculé directement les éléments matriciels H_{ij} et S_{ij}

$$\text{où} \quad H_{ij} = \int \Phi_i H \Phi_j d\tau \quad \text{et} \quad S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j d\tau$$

avec H et S qui satisfont l'équation de Schrödinger

$$(H-ES)C = 0$$

à l'aide des relations de récurrence qu'il a définies. Ainsi, il a pu résoudre l'équation séculaire :

$$|H-ES| = 0$$

en utilisant des matrices allant jusqu'au 84x84 termes. Il a obtenu une bonne convergence. Le système de coordonnées périmétriques a permis à Pekeris et Frost d'obtenir séparément des résultats précis. Il fut démontré par Wang (1967)⁽⁵⁾ que le système de coordonnées périmétriques ne peut exister pour un système de plus de trois particules. C'est pourquoi les deux méthodes n'ont pu être généralisées aux atomes à plusieurs électrons et aux systèmes moléculaires. D'autres approches ont été tentées en introduisant les harmoniques sphériques⁽⁶⁾ de type k . Dans cette dernière méthode, l'équation de Schrödinger pour le système de trois particules est réduite en un nombre

infini d'équations différentielles d'une seule variable. Cependant il fut trouvé que la convergence du développement en harmoniques sphériques de type k est très lente⁽⁷⁾, et un très grand nombre d'équations différentielles couplées doivent être résolues numériquement pour avoir une bonne précision.

Récemment, beaucoup de travaux ont été faits^(8,9,10) en utilisant quelques paramètres variationnels avec des résultats intéressants. En s'inspirant de ces travaux, le présent travail a pour but de trouver une fonction d'onde avec peu de paramètres représentant le système de trois particules interagissant par un potentiel coulombien dans le cas où une des particules est fixe.

CHAPITRE I

FORMULATION DU PROBLEME

I.1 CAS GENERAL

Soit un système de trois particules, chacune définie par sa masse m_i et sa charge q_i (fig. 1). Ce système est assujetti à deux sortes d'interactions: 1) les interactions électrostatiques et 2) les interactions magnétiques. Désignons par G l'opérateur des interactions magnétiques. Cet opérateur dépend des spins, des positions et des vitesses des particules (11. 2501)

$$G = G(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, -i\hbar\Delta_1, -i\hbar\Delta_2, -i\hbar\Delta_3) \quad (1.1)$$

Soit V l'opérateur des interactions électrostatiques:

$$V = \frac{q_1 q_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{q_1 q_3}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} + \frac{q_2 q_3}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|} \quad (1.2)$$

Dans une approximation où les faibles interactions de spin-orbite sont négligées, les variables décrivant le mouvement spatial et celles caractérisant le spin peuvent être séparées. En désignant les spins par leurs projections suivant oz , la fonction d'onde totale du système s'écrit:

$$\Psi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) S(s_{1z}, s_{2z}, s_{3z}) \quad (1.3)$$

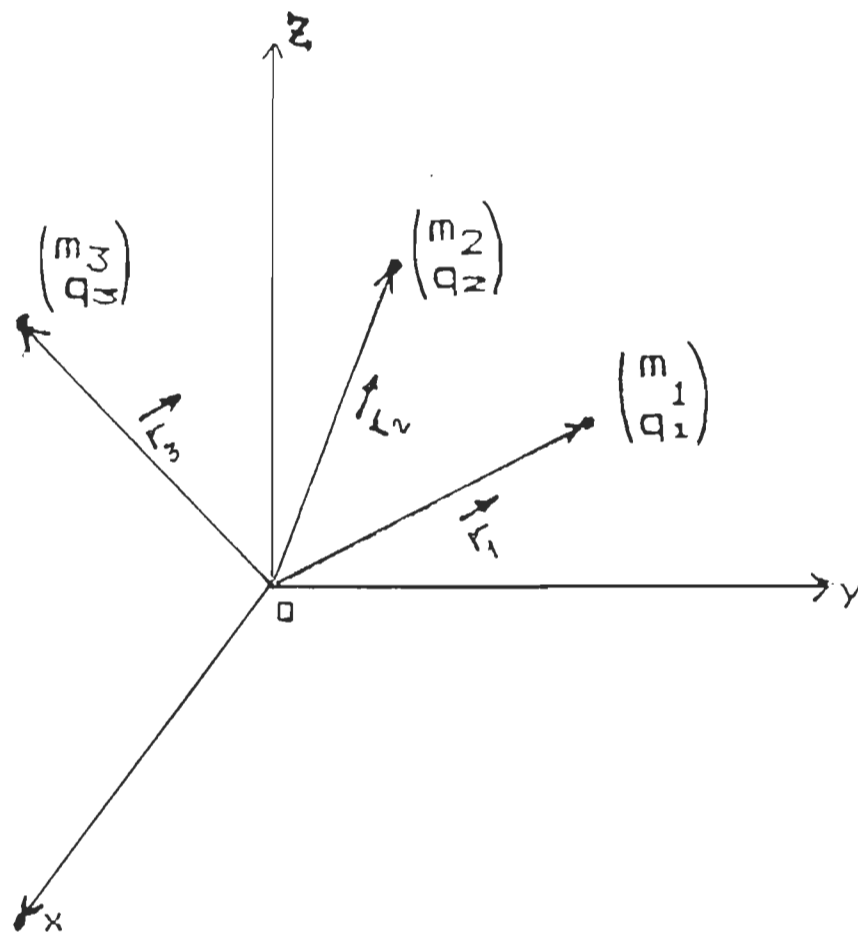


Figure 1: Système de trois particules, chacune définie par sa masse et sa charge.

où $S(s_{1z}, s_{2z}, s_{3z})$ désigne la partie de la fonction d'onde dépendant du spin. L'évolution dans le temps d'un tel système est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i}{m_i} + G + V \right] \Psi \quad (1.4)$$

Si on ne tient compte que des interactions électrostatiques (les interactions magnétiques peuvent être traitées comme perturbations), l'équation de Schrödinger devient :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i}{m_i} + V \right] \Psi \quad (1.5)$$

caractérise l'état dynamique du système à un instant donné. Elle est reliée à la probabilité dP pour que les trois particules soient trouvées à l'instant t , dans les éléments de volumes :

$$d\vec{r}_1 = dx_1 dy_1 dz_1, \quad d\vec{r}_2 = dx_2 dy_2 dz_2 \quad \text{et} \quad d\vec{r}_3 = dx_3 dy_3 dz_3$$

$$\text{par :} \quad dP = C |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (1.6)$$

où C est une constante de normalisation. Cette dernière est introduite afin que la probabilité de trouver le système dans tout l'espace soit égale à 1. (i.e. p25)

$$C \int |\Psi(r_1, r_2, r_3, t)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = 1 \quad (1.7)$$

Comme le potentiel considéré ne dépend pas du temps et dépend seulement des distances interparticulaires, on peut chercher des solutions stationnaires de l'équation (1.5).

Nous les chercherons sous la forme:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, t) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) g(t) \quad (1.8)$$

En portant (1.8) dans (1.5), il vient:

$$i\hbar \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \frac{dg(t)}{dt} = g(t) \left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{m_i} \right] + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}) g(t) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (1.9)$$

En divisant les deux membres de (1.9) par $g(t) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$:

$$\frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)} \left[\frac{-\hbar^2}{2} \frac{\Delta_i \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{m_i} \right] + V(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \quad (1.10)$$

Le premier membre de l'équation ci-dessus dépend de t , tandis que le deuxième membre dépend des variables de position $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$. Cela n'est possible que si tous les deux sont égaux à une constante que nous appellerons E .

Donc:

$$\frac{i\hbar}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = E \quad (1.11)$$

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i}{m_i} + V \right] \Phi = E \Phi \quad (1.12)$$

L'équation (1.11) est simple à intégrer:

$$g(t) = A \exp(-iEt/\hbar) \quad (1.13)$$

et $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ doit vérifier:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i}{m_i} + V \right] \Phi = E\Phi \quad (1.14)$$

L'équation (1.14) est une équation aux valeurs propres. Elle n'admet de solutions que lorsque E prend des valeurs particulières dites valeurs propres de H. L'ensemble des valeurs de E constitue le spectre de l'énergie. Le problème revient donc à résoudre l'équation aux valeurs propres:

$$H\Phi = E\Phi \quad (1.15)$$

Φ est le vecteur propre de H correspondant à la valeur propre E. H est l'hamiltonien du système:

$$H = T + V \quad (1.16)$$

T est l'opérateur de l'énergie cinétique du système:

$$T = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta_i}{m_i} \quad (1.17)$$

Δ_i est l'opérateur laplacien relatif à la particule i:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (1.18)$$

et V est l'opérateur de l'énergie potentielle du système, défini par l'équation (1.2).

\vec{r}_i est le vecteur de position de la particule i et $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ est la distance entre la particule i et la particule j

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

I.2 CAS PARTICULIER TRAITE

Nous considérerons le cas des atomes à deux électrons (fig. 2) et nous déterminerons la fonction d'onde et l'énergie E_0 dans l'état fondamental. Nous calculerons aussi d'autres paramètres qui permettent de comprendre le comportement des atomes à deux électrons. La contribution du spin ne sera pas prise en considération. On suppose que le noyau est fixe avec une masse infinie. Cette approximation est justifiée par le fait que la masse du proton est environ 2000 fois celle de l'électron. Le système d'unités considérées est le système d'unités atomiques ($\hbar = e = m = 1$). L'expression de l'opérateur hamiltonien devient:

$$H = - \frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.19)$$

où Z est la charge nucléaire et r_i est la distance de l'électron i au noyau.

L'équation (1.14) est difficile à résoudre car les variables ne se séparent pas. Aucune solution analytique n'a encore été trouvée. La difficulté est due à la présence de la variable r_{12} qui se trouve dans l'expression de V .

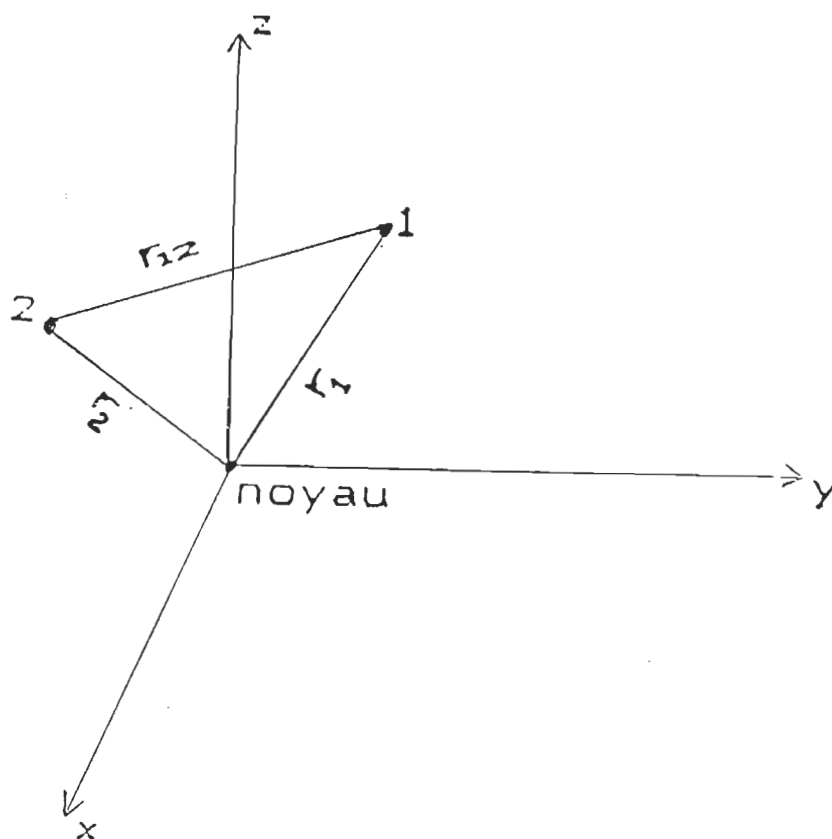


Figure 2: Atome à deux électrons. Le noyau est pris comme centre du référentiel.

Désignons par \vec{L} l'opérateur du moment cinétique orbital, $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$, et par L_z sa projection suivant oz.

L_i est l'opérateur du moment cinétique de l'électron i.

$$L_z \Phi = -i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi_2} \right) = l \Phi \quad (1.20)$$

où l est la valeur propre de L_z correspondant à la fonction propre Φ (13. p 174). Pour l'état fondamental ($l = 0$), l'application de L_z sur une fonction d'onde donne zéro, ce qui implique que la fonction d'onde ne dépend pas de φ_1 et φ_2 séparément mais de $(\varphi_1 - \varphi_2)$. Elle dépend de l'angle entre r_1 et r_2 mais pas de l'orientation de chaque angle (fig. 3). En appliquant le même raisonnement pour les autres directions on conclut que la fonction d'onde d'un atome à deux électrons dans l'état fondamental dépend de la position relative des deux électrons mais ne dépend pas de l'orientation du système entier:

$$\Phi \equiv \Phi(r_1, r_2, r_{12}) \quad (1.21)$$

En vertu du principe de Pauli la fonction d'onde (1.3) doit être antisymétrique par rapport à toute permutation des électrons. Lorsque l'atome est dans l'état fondamental les composantes de spin des deux électrons sur un axe oz sont opposées (principe d'exclusion de Pauli), la valeur propre de S^2 , S désignant le spin total, est nulle et par conséquent celle de S_z l'est également. Or à $S = 0$ lui correspond la fonction d'onde dépendant du spin antisymétrique (14. p 120). Donc, pour

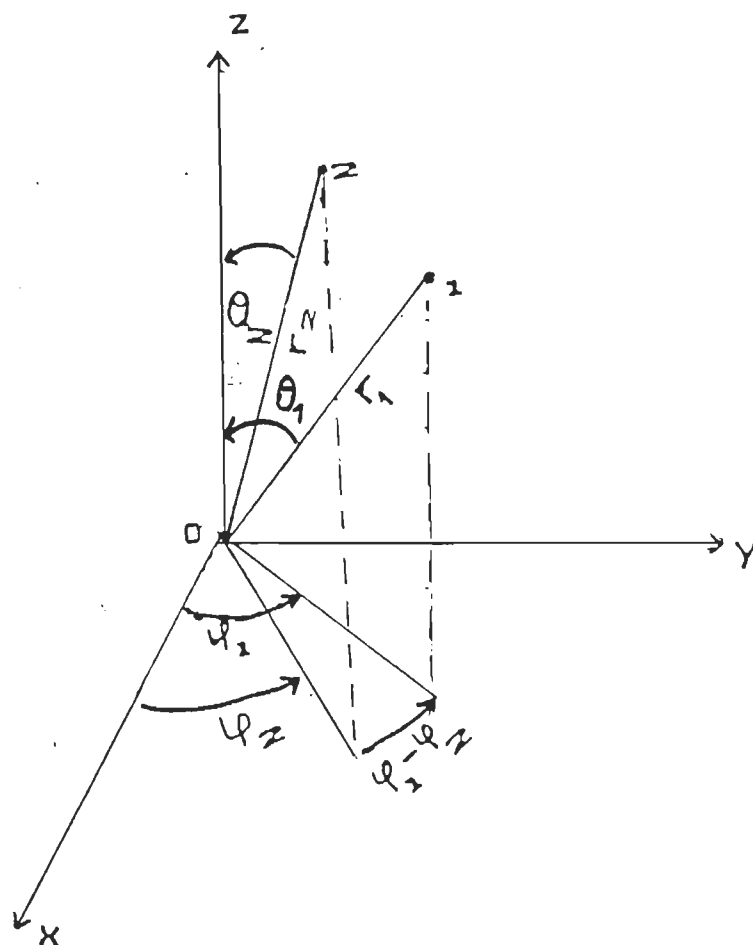


Figure 3: Atome à deux électrons représenté dans le système de coordonnées r , θ et φ .

que (1.3) soit antisymétrique, la partie de la fonction d'onde dépendant des variables de position doit être symétrique:

$$\Phi = \Phi(r_1, r_2, r_{12}) = \Phi(r_2, r_1, r_{12}) \quad (1.22)$$

1.3 CHOIX DU SYSTEME DE COORDONNEES

Notons l'importance du choix du système de coordonnées. Il est directement lié au choix de la fonction d'onde et à la nature des intégrales à évaluer. Tenant compte de (1.21), il est utile de passer du système de coordonnées cartésiennes au système de coordonnées interparticulaires: (r_1, r_2, r_{12})

L'expression de l'hamiltonien devient: «4»

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right] \\ & - \left[\frac{r_1^2 + r_{12}^2 - r_2^2}{2r_1 r_{12}} \right] \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} - \left[\frac{r_2^2 + r_{12}^2 - r_1^2}{2r_2 r_{12}} \right] \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_2} \\ & - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Les coordonnées r_1 , r_2 et r_{12} sont reliées par la relation triangulaire:

$$0 \leq |r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2 \quad (1.24)$$

D'où le domaine de définitions:

$$\begin{aligned}
 r_1 - r_2 &\leq r_{12} \leq r_1 + r_2 \\
 0 \leq r_2 &\leq r_1 < \infty & \text{si } r_1 \geq r_2 \\
 0 \leq r_1 &< \infty
 \end{aligned} \tag{1.25}$$

et

$$\begin{aligned}
 r_1 - r_2 &\leq r_{12} \leq r_1 + r_2 \\
 0 \leq r &\leq r & \text{si } r_1 \leq r_2 \\
 0 \leq r &< \infty
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

L'élément de volume d'un tel système est donné par: (15. p1737)

$$d\tau = 8\pi^2 r_{12} r_1 r_2 dr_{12} dr_1 dr_2 \tag{1.27}$$

Cependant si on considère le système de coordonnées:

$$\begin{aligned}
 x &= r_1 + r_2 - r_{12} \\
 t &= r_1 - r_2 \\
 u &= r_{12}
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

dont le domaine de définition s'obtient de la relation (1.24)

on voit que l'inégalité (1.24) est équivalente à:

$$|r_1 - r_2| - r_{12} \leq 0 \leq r_1 + r_2 - r_{12} \tag{1.29}$$

soit

$$\begin{aligned}
 |r_1 - r_2| &\leq r_{12} \\
 0 \leq r_1 + r_2 - r_{12} &< \infty \\
 0 \leq r_{12} &< \infty
 \end{aligned} \tag{1.30}$$

Ce système présente l'avantage par rapport au système de coordonnées interparticulaires du fait que les domaines de défi-

nition de x et u sont indépendants l'un de l'autre.

$$0 \leq x < \infty, \quad 0 \leq u < \infty \quad \text{et} \quad -u \leq t \leq u \quad (1.31)$$

L'élément de volume $d\tau'$ s'obtient de $d\tau$ par la relation:

$$d\tau' = d\tau J^{-1} \quad (1.32)$$

où J est le jacobien de la transformation:

$$J^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{\partial r_1}{\partial x} & \frac{\partial r_1}{\partial t} & \frac{\partial r_1}{\partial u} \\ \frac{\partial r_2}{\partial x} & \frac{\partial r_2}{\partial t} & \frac{\partial r_2}{\partial u} \\ \frac{\partial r_{12}}{\partial x} & \frac{\partial r_{12}}{\partial t} & \frac{\partial r_{12}}{\partial u} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

En portant (1.33) dans (1.32), il vient:

$$d\tau' = 8\pi^2 \frac{u(x+u+t)(x+u-t)}{2} \frac{1}{2} dx dt du$$

Soit

$$d\tau' = \pi^2 [(x+u)^2 - t^2] u dx dt du \quad (1.34)$$

CHAPITRE II

METHODE DE CALCUL

Nous exposons dans ce chapitre le principe de la méthode variationnelle. Nous montrons que la résolution de l'équation de Schrödinger est équivalente à un calcul d'extremum, et que ce principe s'applique à la détermination de l'énergie du niveau fondamental et des états excités.

II.1 EQUIVALENCE ENTRE L'EQUATION DE SCHRODINGER ET LE PRINCIPE VARIATIONNEL

Montrons que la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

est équivalente à la recherche des extrema de la quantité

$$I = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (2.2)$$

Considérons une variation arbitraire $\delta\psi$ de ψ .

Donc, l'équation (2.3) s'écrit :

$$\delta I = \frac{\langle \psi | \psi \rangle \langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle - \langle \psi | H | \psi \rangle [\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle]}{\langle \psi | \psi \rangle^2} = 0 \quad (2.3)$$

Donc, l'équation (2.3) est équivalente à :

$$\frac{\langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \left[\frac{\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \right] = 0 \quad (2.4)$$

Utilisant (2.2), il vient:

$$\langle \delta\psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta\psi \rangle - 1[\langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle] = 0 \quad (2.5)$$

(2.5) peut aussi s'écrire:

$$\langle \delta\psi | H - I | \psi \rangle + \langle \psi | H - I | \delta\psi \rangle = 0 \quad (2.6)$$

La variation $\delta\psi$ étant arbitraire, on peut la remplacer par $i\delta\psi$.

(2.6) devient:

$$-i\langle \delta\psi | H - I | \psi \rangle + i\langle \psi | H - I | \delta\psi \rangle = 0 \quad (2.7)$$

(2.6) + i(2.7) donne:

$$2\langle \delta\psi | H - I | \psi \rangle = 0 \quad (2.8)$$

et (2.6) - i(2.7) donne:

$$2\langle \psi | H - I | \delta\psi \rangle = 0 \quad (2.9)$$

(2.8) et (2.9) sont équivalentes à:

$$\langle \delta\psi | H - I | \psi \rangle = 0 \quad (2.10)$$

$$\langle \psi | H - I | \delta\psi \rangle = 0 \quad (2.11)$$

H étant hermitique,

$$\langle \psi | H - I | \delta\psi \rangle = \langle \delta\psi | H - I | \psi \rangle^* \quad (2.12)$$

Ainsi les relations (2.10) et (2.11) sont équivalentes, on peut

garder simplement la première.

Donc, l'équation (2.3) s'écrit:

$$\langle \delta\Phi | H - I | \Phi \rangle = \int \delta\Phi^* (H - I) \Phi d\tau = 0 \quad (2.13)$$

Pour que δI soit zéro quel que soit $\delta\Phi$ il faut et il suffit que:

$$(H - I)\Phi = 0 \quad (2.14)$$

La solution de l'équation de Schrödinger est donc équivalente à la recherche des extrema de I .

II.2 ETAT FONDAMENTAL

Soit à résoudre l'équation aux valeurs propres:

$$H\Phi = E\Phi \quad (2.15)$$

où H est l'opérateur hamiltonien ne dépendant pas du temps qui décrit le système physique considéré, Φ une fonction propre à laquelle on associe $|\Phi\rangle$, un vecteur normalisable de l'espace de Hilbert correspondant à la valeur propre E de l'énergie.

En général, l'équation (2.15) est difficile à résoudre et il y a très peu de cas où elle peut être résolue exactement. Dans la majorité des cas on a recours à des méthodes approximatives⁽¹⁴⁾. Alors, la méthode variationnelle est principalement utilisée pour trouver une borne supérieure à l'énergie du niveau fondamental. Parmi toutes les fonctions d'onde susceptibles de représenter le système physique d'hamiltonien

H, on considère les fonctions $\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p)$ normalisables dépendant d'un certain nombre de paramètres indépendants et ajustables. Soient $|u_n\rangle$ les états normalisés de H et correspondant aux valeurs propres E_n . Puisque les $|u_n\rangle$ forment un système complet de vecteurs, $|\Phi\rangle$ peut être écrit comme une combinaison linéaire des états $|u_n\rangle$.

$$|\Phi\rangle = \sum_n C_n(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) |u_n\rangle \quad (2.16)$$

où C_n est tel que $|C_n|^2$ est la probabilité de trouver le système dans l'état $|u_n\rangle$.

La valeur moyenne, $\langle H \rangle_\Phi$, de H dans l'état $|\Phi\rangle$ est:

$$\langle H \rangle_\Phi = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.17)$$

L'indice Φ dans $\langle H \rangle_\Phi$ indique que la forme de la fonction Φ varie avec les différents Φ possibles.

En portant (2.16) dans (2.17), il vient:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_\Phi &= \frac{\sum_i C_i^* \langle u_i | H | \sum_j C_j u_j \rangle}{\sum_i C_i^* \langle u_i | \sum_j C_j u_j \rangle} \\ &= \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle u_i | H | u_j \rangle}{\sum_{i,j} C_i^* C_j \langle u_i | u_j \rangle} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Les $|u_n\rangle$ étant les vecteurs propres de H, on a:

$$H |u_j\rangle = E_j |u_j\rangle \quad (2.19)$$

La condition d'orthonormalité donne

$$\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (2.20)$$

$$\text{où } \delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Donc, (2.18) s'écrit:

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j E_j \delta_{i,j}}{\sum_{i,j} C_i^* C_j \delta_{i,j}} = \frac{\sum_i |C_i|^2 E_i}{\sum_i |C_i|^2} \quad (2.21)$$

En appelant E_0 le niveau fondamental, on a:

$$E_0 \leq E_n \quad (2.22)$$

où $n = 0, 1, 2, \dots$

Donc, en remplaçant dans (2.21) E_i par E_0 et tenant compte de (2.22), il vient:

$$\frac{(\sum_i |C_i|^2) E_0}{(\sum_i |C_i|^2)} \leq \frac{\sum_i |C_i|^2 E_i}{\sum_i |C_i|^2} \quad (2.23)$$

En simplifiant l'expression du premier membre de l'équation (2.23), il vient:

$$E_0 \leq \frac{\sum_i |C_i|^2 E_i}{\sum_i |C_i|^2} \quad (2.24)$$

En comparant (2.24) et (2.21), il vient:

$$E_0 \leq \langle H \rangle_{\Psi} \quad (2.25)$$

Donc pour chaque $\Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p)$ et pour toute valeur de $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$ la valeur moyenne $\langle H \rangle_\Phi$ dans l'état Φ est une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental E_0 . En particulier si les $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$ sont choisis de façon à rendre $\langle H \rangle_\Phi$ minimale, c'est-à-dire satisfaisant aux relations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H \rangle_\Phi}{\partial \mu_1} &= 0 \\ \frac{\partial \langle H \rangle_\Phi}{\partial \mu_2} &= 0 \\ \frac{\partial \langle H \rangle_\Phi}{\partial \mu_p} &= 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

on aura:

$$E_0 \leq \langle H \rangle_{\Phi \text{ min}} \leq \langle H \rangle_\Phi \quad (2.27)$$

$$\text{où} \quad \langle H \rangle_{\Phi \text{ min}} = \frac{\langle \Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) | H | \Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) \rangle}{\langle \Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) | \Phi(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p) \rangle} \quad (2.28)$$

$\mu_1^0, \mu_2^0, \dots, \mu_p^0$ sont les valeurs particulières de $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_p$ qui rendent $\langle H \rangle_\Phi$ minimale, pour une fonction d'onde donnée. La valeur $\langle H \rangle_\Phi$ sera d'autant plus près du niveau fondamental E_0 qu'on aura choisi pour Φ , une fonction plus voisine de l'état propre Φ_0 correspondant à la valeur propre E_0 .

II.3 ETATS EXCITES

Les énergies des états excités peuvent être calculées pourvu que la fonction d'onde Φ choisie soit orthogonale

aux fonctions propres des énergies plus basses. Désignons par $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$ les valeurs propres ordonnées correspondant aux vecteurs propres $|u_0\rangle, |u_1\rangle, |u_2\rangle, \dots, |u_n\rangle$, orthonormaux de H , c'est-à-dire, posons

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \quad (2.29)$$

où E_0 est l'énergie du niveau fondamental.

Puisque les $|u_n\rangle$ forment un système complet dans l'espace de Hilbert, Φ peut être exprimée comme une combinaison linéaire des $|u_n\rangle$:

$$|\Phi\rangle = \sum_n a_n |u_n\rangle \quad (2.30)$$

et $\langle\Phi| = \sum_n a_n^* \langle u_n| \quad (2.31)$

Si on désigne l'état excité par j , $|\Phi\rangle$ sera orthogonale à tous les $|u_n\rangle$ pour $n = 1, 2, \dots, j-1$, c'est-à-dire:

$$a_n = 0 \quad \text{pour } n = 1, 2, \dots, j-1 \quad (2.32)$$

avec $a_n = \langle u_n | \Phi \rangle = \int u_n^* \Phi d\tau \quad (2.33)$

et $a_n^* = \langle \Phi | u_n \rangle = \int \Phi^* u_n d\tau \quad (2.34)$

Si on ne connaît pas les formes exactes des fonctions d'onde des niveaux plus bas, on prend des solutions approchées (calculées par la méthode variationnelle, par exemple).

Montrons que la valeur moyenne $\langle H \rangle_\Phi$, de l'hamiltonien dans l'état Φ constitue une borne supérieure à l'énergie de l'état excité considéré.

Pour des raisons de simplicité on suppose Φ normée. Alors la valeur moyenne $\langle H \rangle_\Phi$ s'écrit:

$$\langle H \rangle_\Phi = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \int \Phi^* H \Phi d\tau \quad (2.35)$$

Considérons le terme $\langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle - \langle \Phi | E_j | \Phi \rangle \\ &= \langle \Phi | H - E_j | \Phi \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

En substituant (2.30) et (2.31) dans (2.36), il vient:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j = \sum_{n,n'} a_n^* a_n \langle u_n' | H - E_j | u_n \rangle \quad (2.37)$$

Les $|u_n\rangle$ étant des vecteurs propres de H ,

$$H |u_n\rangle = E_n |u_n\rangle \quad (2.38)$$

En portant (2.38) dans (2.37), il vient:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j = \sum_{n,n'} a_n^* a_n (E_n - E_j) \langle u_n' | u_n \rangle \quad (2.39)$$

Les $|u_n\rangle$ sont orthonormaux:

$$\langle u_n' | u_n \rangle = \delta_{n,n'} \quad (2.40)$$

$$\text{avec } \delta_{n,n'} = \begin{cases} 1 & \text{si } n=n' \\ 0 & \text{si } n \neq n' \end{cases}$$

alors, (2.39) devient:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j &= \sum_n |a_n|^2 (E_n - E_j) \\ &= \sum_{n=1}^{j-1} |a_n|^2 (E_n - E_j) + \sum_{n=j}^{\infty} |a_n|^2 (E_n - E_j) \end{aligned} \quad (2.41)$$

or d'après (2.32), $a_n = 0$ pour $n = 1, 2, \dots, j-1$

donc, (2.41) devient:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j = \sum_{n=j}^{\infty} |a_n|^2 (E_n - E_j) \quad (2.42)$$

d'après (2.29), il vient:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle - E_j \geq 0$$

$$\text{Soit} \quad \langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_j \quad (2.43)$$

La condition supplémentaire pour le choix de la fonction d'onde des états excités rend l'application d'une telle méthode aux états excités assez difficile à moins que les fonctions d'onde approchées pour les états de basses énergies ne contiennent pas beaucoup de termes et fournissent des résultats précis. Car la condition sur les fonctions d'onde des états excités est qu'elles soient orthogonales aux fonctions d'onde des états de basses énergies. Donc plus les fonctions d'onde des états de basses énergies sont simples plus on a des facilités pour construire des fonctions orthogonales à celles-ci. A cela il faut ajouter d'autres paramètres physiques dont il faut tenir compte, tel que la corrélation entre électrons et l'effet d'écran causé par le fait que les électrons sont plus ou moins proches du noyau. En somme, les calculs seraient plus compliqués⁽¹⁴⁾ que dans le cas que nous traitons. D'ailleurs, ce problème est en dehors de notre travail.

CHAPITRE III

CALCUL VARIATIONNEL

III.1 CHOIX DE LA FONCTION D'ONDE

Pour le choix de la fonction d'onde, on se guide par l'intuition physique ou bien on utilise les indications fournies par d'autres approches^(9.9.10).

Les nombreux auteurs^(9.9.10) qui ont considéré le problème de l'état fondamental des atomes à deux électrons ont construit des fonctions d'ondes à partir du modèle^(17, 22)

$$\Phi_0(r_1, r_2) = (\alpha^3/\pi a_0^3) \exp(-\alpha(r_1 + r_2)/a_0) \quad (3.1)$$

Dans ce modèle, on suppose que les électrons se déplacent indépendamment l'un de l'autre dans le champ du noyau. α est un paramètre variationnel, r_1 et r_2 sont les distances respectives des deux électrons au noyau et $a_0 = \hbar^2/me^2$ est le rayon de Bohr. La contribution du spin n'est pas considérée ici. Le paramètre α est interprété comme étant une charge effective vue par chaque électron en présence de l'autre. α doit être inférieur à la charge réelle Z , car chaque électron en présence de l'autre est empêché de voir la charge complète du noyau. Puisque l'interaction coulombienne joue un rôle important dans le comportement des atomes à deux électrons, la

fonction d'onde doit dépendre de la distance r_{12} entre les deux électrons et le choix de cette dépendance doit être judicieux. Si on désigne par $f(r_{12})$ la partie de la fonction d'onde dépendant de r_{12} , alors $f(r_{12})$ doit croître avec r_{12} car lorsque les deux électrons s'éloignent l'un de l'autre, le plus proche du noyau constitue un effet d'écran par rapport au second. En introduisant la dépendance en r_{12} , nous tenons compte explicitement de la répulsion électron-électron.

On s'est inspiré des travaux de Srivastava⁽¹⁸⁾ et Mu-Shiang⁽¹⁹⁾ pour le choix de $f(r_{12})$. Le premier auteur a proposé que $f(r_{12})$ soit proportionnelle à $\exp(r_{12})$ et le second à proposé que cette fonction soit proportionnelle à r_{12} . Le résultat du second est meilleur que celui du premier car r_{12} croît moins vite que $\exp(r_{12})$ et la fonction d'onde originale ne se trouve pas trop modifiée pour un r_{12} assez grand. Dans notre modèle on choisit:

$$f(r_{12}) \equiv \ln(r_{12} + e) \quad (3.2)$$

Cette fonction a pratiquement le même comportement que les deux fonctions précédentes pour r_{12} faible mais croît beaucoup moins vite pour r_{12} assez grand et par conséquent elle représente mieux le fait que lorsque les deux électrons sont éloignés, ils interagissent faiblement. La figure 4 illustre ces relations.

e est la base du logarithme népérien ($e = 2.71828...$); il est introduit afin que:

$$f(r_{12}) \Big|_{r_{12}=0} \equiv 1 \quad (3.3)$$

c'est-à-dire qu'il n'y aura pas de corrélation.

Finalement on utilise la fonction d'onde suivante:

$$\Phi(r_1, r_2, r_{12}) = (\ln(r_{12} + e) + c(r_1 - r_2)^2) \exp(-s(r_1 + r_2)) \quad (3.4)$$

où s et c sont deux paramètres variables qu'il faut déterminer et l'exposant 2 de $(r_1 - r_2)$ est introduit pour raison de symétrie car Φ doit être symétrique en r_1 et r_2 dans le cas de l'état fondamental (chap. I, p12). Le paramètre s indique l'effet d'écran que cause l'électron proche du noyau à celui qui est loin. Le paramètre c conditionne la dépendance de la fonction d'onde de la variable $(r_1 - r_2)$. On devrait s'attendre à une valeur faible de c car la fonction d'onde dépend plus de r_{12} que de $(r_1 - r_2)$.

On voit que pour $r_{12} = 0$, et $r_1 = r_2$:

$$\Phi \Big|_{r_{12}=0} \equiv \exp(-s(r_1 + r_2)) \quad (3.5)$$

On retrouve la fonction d'onde sans corrélation (3.1).

$$\text{et} \quad \lim_{(r_1 + r_2) \rightarrow \infty} \Phi = 0$$

Car

$$\lim_{(r_1 + r_2) \rightarrow \infty} \exp(-s(r_1 + r_2)) = 0$$

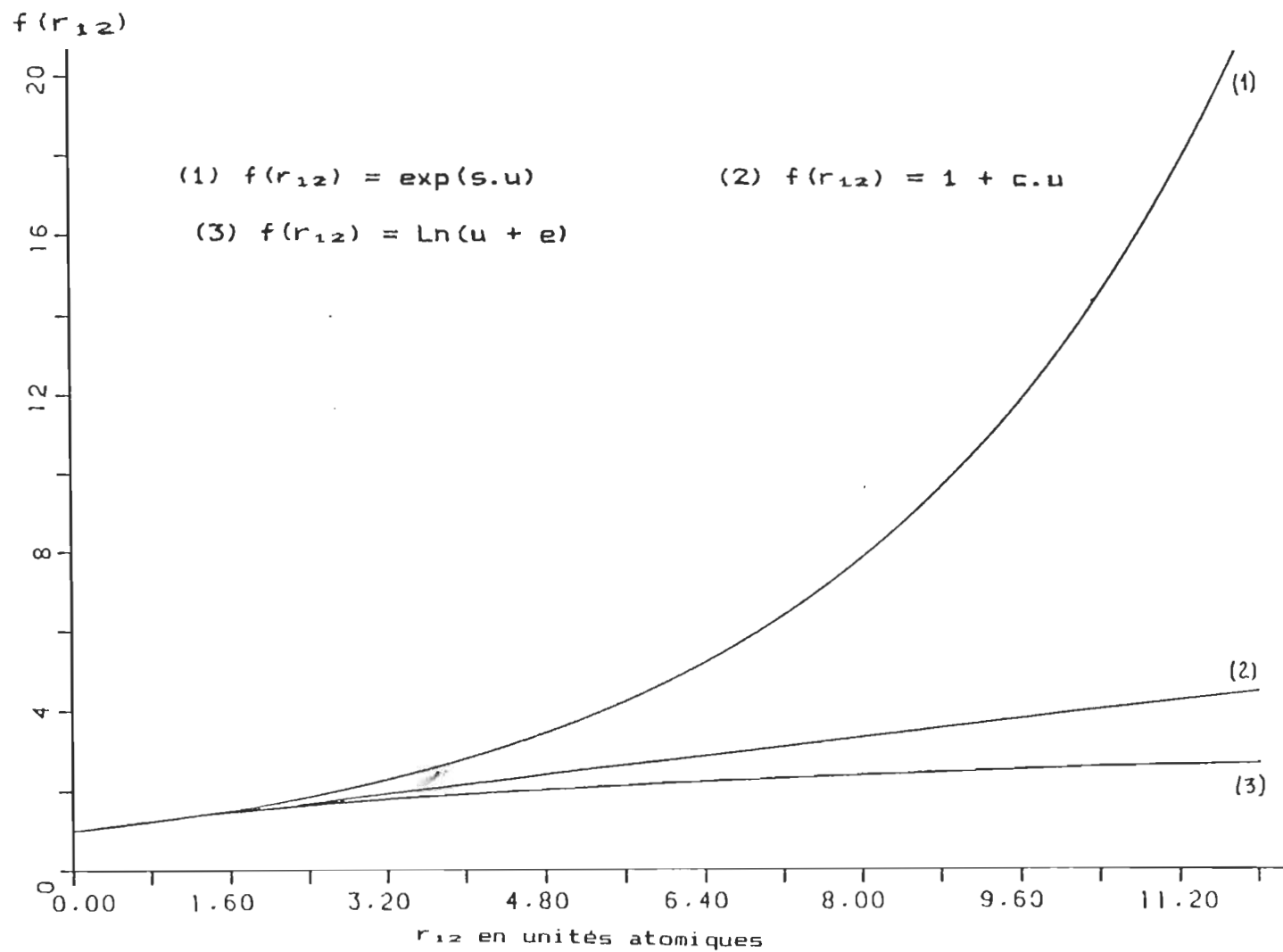


Figure 4: Comparaison des fonctions de corrélation.

et d'après la relation triangulaire:

$$0 \leq |r_1 - r_2| \leq r_{12} \leq r_1 + r_2$$

Donc, $r_1 + r_2$ constitue une borne supérieure à $|r_1 - r_2|$ et à r_{12} .

III.2 DETERMINATION DE L'ENERGIE DU NIVEAU FONDAMENTAL

Nous avons montré (chap. II) que la résolution de l'équation aux valeurs propres:

$$H\Phi = E\Phi \quad (3.6)$$

revient à minimiser l'expression:

$$I = \frac{\int \Phi^* H \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (3.7)$$

Dans notre cas, Φ étant réelle, (3.7) s'écrit:

$$I = \frac{\int \Phi H \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.8)$$

où H est l'hamiltonien du système:

$$H = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} + V \quad (3.9)$$

En portant (3.9) dans (3.8), il vient:

$$I = \frac{-\frac{1}{2} \int \Phi \Delta_1 \Phi d\tau - \frac{1}{2} \int \Phi \Delta_2 \Phi d\tau + \int \Phi V \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.10)$$

L'intégrale contenant l'opérateur laplacien Δ peut être

écrite en utilisant le théorème de Green^(14. p147)

$$-\int \Phi \Delta_i \Phi d\tau = + \int (\nabla_i \Phi)^2 d\tau \quad (3.11)$$

où i est relatif à l'électron i , ainsi, l'expression (3.10)

devient:

$$I = \frac{\int \left\{ \frac{1}{2} [(\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2] + \Phi V \Phi \right\} d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.12)$$

Utilisant le système de coordonnées (x, t, u) :

$$\begin{aligned} x &= r_1 + r_2 - r_{12} \\ t &= r_1 - r_2 \\ u &= r_{12} \end{aligned} \quad (3.13)$$

l'équation (3.8) prend la forme:

$$I = \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \, u [(x+u)^2 - t^2] \left[\frac{(\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2}{2} + \Phi V \Phi \right] \quad (3.14)$$

$$\text{où } N = \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \, u [(x+u)^2 - t^2] \Phi^2 \quad (3.15)$$

Pour l'intégration sur t on s'est limité seulement aux valeurs positives de t et nous avons multiplié l'élément de volume par 2, car la fonction d'onde et l'hamiltonien sont symétriques en t et la contribution à l'intégrale de $-t$ et de $+t$ est la même. Pour pouvoir exprimer explicitement $(\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2$ en fonction de x , t et u , nous l'exprimons d'abord en fonction de r_1 , r_2 et r_{12} .

$$\nabla_1 \Phi = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial y_1} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial z_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{r_1}{x_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{r_1}{y_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial y_1} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{r_1}{z_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial z_1} \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} ; \quad \vec{r}_{12} = \begin{pmatrix} x_2 - x_1 \\ y_2 - y_1 \\ z_2 - z_1 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

$$r_1 = \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \quad (3.18)$$

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (3.19)$$

$$\nabla_1 \Phi = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{x_1}{r_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{(x_2 - x_1)}{r_{12}} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{y_1}{r_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{(y_2 - y_1)}{r_{12}} \\ \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{z_1}{r_1} - \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \frac{(z_2 - z_1)}{r_{12}} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

$$\nabla_1 \Phi = \hat{r}_1 \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} - \hat{r}_{12} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \quad (3.21)$$

où \hat{r}_1 et \hat{r}_{12} sont des vecteurs unitaires de directions respectives suivant \vec{r}_1 et \vec{r}_2 .

$$\hat{r}_1 = \begin{pmatrix} \frac{x_1}{r_1} \\ \frac{y_1}{r_1} \\ \frac{z_1}{r_1} \end{pmatrix} ; \quad \hat{r}_{12} = \begin{pmatrix} \frac{x_2 - x_1}{r_{12}} \\ \frac{y_2 - y_1}{r_{12}} \\ \frac{z_2 - z_1}{r_{12}} \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

De (3.21) on obtient:

$$(\nabla_1 \Phi)^2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \right)^2 - 2 \hat{r}_1 \hat{r}_{12} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \hat{r}_1 \cdot \hat{r}_{12} &= \frac{x_1(x_2 - x_1) + y_1(y_2 - y_1) + z_1(z_2 - z_1)}{r_1 r_{12}} \\ &= \frac{1}{r_1 r_{12}} \left[x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 - (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \right] \end{aligned} \quad (3.24)$$

Utilisant les relations:

$$\begin{aligned} x_1 x_2 &= -\frac{1}{2} \left[(x_2 - x_1)^2 - x_1^2 - x_2^2 \right] \\ y_1 y_2 &= -\frac{1}{2} \left[(y_2 - y_1)^2 - y_1^2 - y_2^2 \right] \\ z_1 z_2 &= -\frac{1}{2} \left[(z_2 - z_1)^2 - z_1^2 - z_2^2 \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

(3.24) s'écrit:

$$\hat{r}_1 \hat{r}_{12} = \frac{1}{r_1 r_{12}} \left\{ -\frac{1}{2} \left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 \right] \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) + \frac{1}{2} (x_2^2 + y_2^2 + z_2^2) - (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \} \quad (3.26)$$

en utilisant (3.18) et (3.19), (3.26) devient:

$$\hat{r}_1 \hat{r}_{12} = \frac{r_2^2 - r_1^2 - r_{12}^2}{2r_1 r_{12}} \quad (3.27)$$

En portant (3.27) dans (3.23), il vient:

$$(\nabla_1 \Phi)^2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \right)^2 + \frac{r_1^2 + r_{12}^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \quad (3.28)$$

De la même manière on calcule:

$$(\nabla_2 \Phi)^2 = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \right)^2 + \frac{r_2^2 + r_{12}^2 - r_1^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \quad (3.29)$$

(3.28) + (3.29) donne:

$$\begin{aligned} (\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2 &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \right)^2 \\ &+ \frac{r_1^2 + r_{12}^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} + \frac{r_2^2 + r_{12}^2 - r_1^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} \end{aligned} \quad (3.30)$$

De (3.30) nous pouvons exprimer $(\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2$ dans le système de coordonnées (x, t, u) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial r_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial r_1} \\ &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial r_2} &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r_2} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial r_2} + \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial r_2} \\
&= \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial t}
\end{aligned} \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial r_{12}} &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r_{12}} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial r_{12}} + \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial r_{12}} \\
&= -\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial u}
\end{aligned}$$

En remplaçant r_1 , r_2 et r_{12} en fonction de x , t et u on trouve:

$$\frac{r_1^2 + r_{12}^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} = 2 \left[\frac{(x + u)t + u^2}{u(x + u + t)} \right] \tag{3.33}$$

$$\frac{r_2 + r_{12} - r_1}{r_1 r_{12}} = 2 \left[\frac{-(x + u)t + u^2}{u(x + u - t)} \right] \tag{3.34}$$

Ainsi, (3.30) devient:

$$\begin{aligned}
(\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2 &= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 \\
&\quad + 2 \left[\frac{(x + u)t + u^2}{u(x + u + t)} \right] \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \\
&\quad + 2 \left[\frac{-(x + u)t + u^2}{u(x + u - t)} \right] \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \right) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 + 2 \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial t} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 - 4 \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \\
&\quad - 2 \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial t} + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 \\
&\quad + 2 \left[\frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} \right] \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial u} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] \\
&\quad + 2 \left[\frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)} \right] \left[\frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial u} - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial u} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] \\
&= \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 \left\{ 4 - 2 \frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)} \right\} \\
&\quad - \frac{\partial \Phi}{\partial u} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \left\{ 4 - 2 \frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)} \right\} \\
&\quad + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial u} \left\{ 2 \frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)} \right\} \\
&\quad - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \left\{ 2 \frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)} \right\} \\
&\quad + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)^2 \tag{3.35}
\end{aligned}$$

Les expressions:

$$4 - 2 \frac{(x+u)t+u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t+u^2}{u(x+u-t)}$$

et

$$2 \frac{(x+u)t + u^2}{u(x+u+t)} - 2 \frac{-(x+u)t + u^2}{u(x+u-t)}$$

se réduisent respectivement à:

$$\frac{4x[u(x+u) + t^2]}{u[(x+u)^2 - t^2]} \quad (3.36)$$

et

$$\frac{4tx(x+2u)}{u[(x+u)^2 - t^2]}$$

En portant (3.36) dans (3.35), il vient:

$$\begin{aligned} (\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2 = & \frac{4x[u(x+u) + t^2]}{u[(x+u)^2 - t^2]} \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right] \\ & + 2 \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 \right] \\ & + \frac{4tx(x+2u)}{u[(x+u)^2 - t^2]} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial t} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] \end{aligned}$$

Finalement:

$$\begin{aligned} (\nabla_1 \Phi)^2 + (\nabla_2 \Phi)^2 = & \frac{2}{u[(x+u)^2 - t^2]} \left\{ 2x[u(x+u) + t^2] \frac{\partial \Phi}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right) \right. \\ & + u[(x+u)^2 - t^2] \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 \right] \\ & \left. + 2tx(x+2u) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \right\} \quad (3.37) \end{aligned}$$

D'après (3.9), la valeur moyenne de l'hamiltonien s'écrit:

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V_1 \rangle + \langle V_2 \rangle + \langle V_{12} \rangle \quad (3.38)$$

$$\text{avec} \quad T = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} \quad (3.39)$$

$$V_1 = -\frac{Z}{r_1}, \quad V_2 = -\frac{Z}{r_2} \quad \text{et} \quad V_{12} = \frac{1}{r_{12}} \quad (3.40)$$

Utilisant (3.11) et (3.37), l'expression de $\langle T \rangle$ s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle = & \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \left\{ 2x \left[u(x+u) + t^2 \right] \frac{\partial \Phi}{\partial x} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right) \right. \\ & + u \left[(x+u)^2 - t^2 \right] \left[\left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} \right)^2 \right] \\ & \left. + 2tx(x+2u) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \right\} \quad (3.41) \end{aligned}$$

$$\text{Avec } N = \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \, u \left[(x+u)^2 - t^2 \right] \Phi^2 \quad (3.42)$$

En remplaçant Φ par l'expression (3.4) qui en système de coordonnées (x, t, u) s'écrit:

$$\Phi(x, t, u) = \{ \ln(u + e) + ct^2 \} \exp(-s(x + u)) \quad (3.43)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)^2 - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial u} = \left[\frac{s \ln(u + e)}{u + e} + \frac{sct^2}{u + e} \right] \exp(-2s(x + u))$$

$$\equiv (P_1 + P_{\text{at}} t^2) \exp\{-2s(x + u)\} \quad (3.44)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t}\right)^2 &= \left[-s \ln(u + e) + \frac{1}{u + e} \right]^2 + s^2 c^2 t^4 \\ &+ \left[4c^2 - 2sc \left(-s \ln(u + e) + \frac{1}{u + e} \right) \right] t^2 \exp\{-2s(x+u)\} \\ &\equiv (P^2 + s^2 c^2 t^4 + P_{\text{at}} t^2) \exp\{-2s(x + u)\} \end{aligned} \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial u} - \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) = \frac{2ct}{u + e} \exp\{-2s(x + u)\} \quad (3.46)$$

En portant (3.44), (3.45) et (3.46) dans (3.41), il vient:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \left\{ [(2ux^2 + 2u^2x) + 2xt^2] (P_1 + P_{\text{at}} t^2) \right. \\ &\quad + [u(x^2 + u^2 + 2ux) - ut^2] (P^2 + s^2 c^2 t^4 + P_{\text{at}} t^2) \\ &\quad \left. + \frac{4c}{u + e} t^2 (x^2 + 2ux) \right\} \exp\{-2s(x + u)\} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Les intégrales sur t sont de la forme:

$$\int_0^u t^n dt = \frac{u^{n+1}}{n+1} \quad (3.48)$$

et sur x sont de la forme:

$$\int_0^\infty x^n \exp(-2sx) dx = \frac{n!}{(2s)^{n+1}} \quad (3.49)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.47) s'écrit:

$$\begin{aligned}
 \langle T \rangle = & \frac{1}{N} \int_0^\infty du \left\{ \left(\frac{u}{2s^3} + \frac{u^2}{2s^2} \right) \left(P_1 u + P_2 \frac{u^3}{3} \right) + \frac{1}{2s^2} \left(P_1 \frac{u^3}{3} + P_2 \frac{u^5}{5} \right) \right. \\
 & + u \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u^2}{2s} + \frac{u}{2s^2} \right) \left(P_2 u + s^2 c^2 \frac{u^5}{5} + P_3 \frac{u^3}{3} \right) \\
 & - \frac{u}{2s} \left(P_2 \frac{u^3}{3} + (sc)^2 \frac{u^7}{7} + P_3 \frac{u^5}{5} \right) \\
 & \left. + 4c \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u}{2s^2} \right) \frac{u^3}{3(u+e)} \right\} \exp(-2su) \quad (3.50)
 \end{aligned}$$

En remplaçant Φ par (3.43), (3.42) s'écrit:

$$N = \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^\infty dt \, u \left[(x+u)^2 - ut^2 \right] \left[\ln(u+e) + ct^2 \right]^2 \exp(-2s(x+u)) \quad (3.51)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.51) devient:

$$\begin{aligned}
 N = & \int_0^\infty du \left\{ u \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u^2}{2s} + \frac{u}{2s^2} \right) \left(u \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^5}{5} + 2c \frac{u^3}{3} \ln(u+e) \right) \right. \\
 & \left. - \frac{u}{2s} \left(\frac{u^3}{3} \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^7}{7} + 2c \frac{u^5}{5} \ln(u+e) \right) \right\} \exp(-2su) \quad (3.52)
 \end{aligned}$$

L'expression de l'énergie potentielle du système est:

$$V = - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.53)$$

Sa valeur moyenne s'écrit:

$$\langle V \rangle = - \left\langle \frac{Z}{r_1} \right\rangle - \left\langle \frac{Z}{r_2} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \quad (3.54)$$

V et Φ étant symétriques en r_1 et r_2 , (3.54) s'écrit:

$$\langle V \rangle = -2 \left\langle \frac{Z}{r_1} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle \quad (3.55)$$

$$\left\langle \frac{Z}{r_1} \right\rangle = \frac{\int \Phi(Z/r_1) \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.56)$$

En passant au système de coordonnées (x, t, u) , (3.56) s'écrit:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{Z}{r_1} \right\rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \left\{ \frac{2Z}{(x+u+t)} u \left[(x+u)^2 - t^2 \right] \left[\ln(u+e) + ct^2 \right]^2 \right. \\ &\quad \left. \exp\{-2s(x+u)\} \right\} \\ &= \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \, 2Zu(x+u-t) \left[\ln(u+e) + ct^2 \right]^2 \exp\{-2s(x+u)\} \end{aligned} \quad (3.57)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.57) devient:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{Z}{r_1} \right\rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty du \, 2Zu \left(\frac{1}{4s^2} + \frac{u}{2s} \left(u \ln(u+e) + c^2 \frac{u^5}{5} + 2c \frac{u^3}{3} \ln(u+e) \right) \right) \\ &\quad \exp(-2su) \end{aligned} \quad (3.58)$$

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{\int \Phi(1/r_{12}) \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.59)$$

En passant au système de coordonnées (x, t, u) , (3.59) s'écrit:

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \left[(x+u)^2 - t^2 \right] \left[\ln(u+e) + ct^2 \right]^2 \exp\{-2s(x+u)\} \quad (3.60)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.60) s'écrit:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r_{1e}} \right\rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty du \left\{ \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u^2}{2s} + \frac{u}{2s^2} \right) \left(u \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^5}{5} \right. \right. \\ \left. \left. + 2c \frac{u^3}{3} \ln(u+e) \right) - \frac{1}{2s} \left(\frac{u^3}{3} \ln^2 u + e \right) + c^2 \frac{u^7}{7} + 2c \frac{u^5}{5} \ln(u+e) \right\} \cdot \\ \exp(-2su) \end{aligned} \quad (3.61)$$

N est défini par (3.51).

III.3 CALCUL DE $\langle r_{1e} \rangle$ et $\langle r_1 \rangle$

Pour évaluer la dimension des atomes considérés, nous calculons la distance moyenne séparant chaque électron du noyau. D'autre part, pour comprendre l'effet de la répulsion électronique nous calculons la distance moyenne séparant les deux électrons que nous comparons avec celle trouvée à partir du modèle sans corrélation (3.1).

$$\langle r_1 \rangle = \frac{\langle \Phi | r_1 | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int \Phi^2 r_1 d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.62)$$

Dans le système de coordonnées (x, t, u) , (3.62) s'écrit:

$$\begin{aligned} \langle r_1 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \left\{ \frac{1}{2} (x + u + t) u \left[(x+u)^2 - t^2 \right] \left[\ln(u+e) + ct^2 \right]^2 \right\} \cdot \\ \exp(-2s(x+u)) \end{aligned} \quad (3.63)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.63) devient:

$$\begin{aligned}
\langle r_{12} \rangle = & \frac{1}{N} \int_0^\infty du \frac{1}{2} \left\{ u \left(\frac{3}{8s^4} + \frac{3u}{4s^3} + \frac{3u^2}{4s^2} + \frac{u^3}{2s} \right) \left(\frac{u^3}{3} \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^5}{5} \right. \right. \\
& + 2c \frac{u^3}{3} \ln(u+e) \left. \right) - u \left(\frac{1}{4s^2} + \frac{u}{2s} \right) \left(\frac{u^3}{3} \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^7}{7} \right. \\
& \left. \left. + 2c \frac{u^5}{5} \ln(u+e) \right) \right\} \exp(-2su) \quad (3.64)
\end{aligned}$$

$$\langle r_{12} \rangle = \frac{\langle \Phi | r_{12} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \frac{\int \Phi r_{12} \Phi d\tau}{\int \Phi^2 d\tau} \quad (3.65)$$

Dans le système de coordonnées (x, t, u) , (3.65) s'écrit:

$$\langle r_{12} \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt u^2 [(x+u)^2 - t^2] [\ln(u+e) + ct^2]^2 \exp\{-2s(x+u)\} \quad (3.66)$$

En intégrant par rapport à t et x , (3.66) devient:

$$\begin{aligned}
\langle r_{12} \rangle = & \frac{1}{N} \int_0^\infty du u \left\{ u \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u^2}{2s} + \frac{u}{2s^2} \right) \left(u \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^5}{5} \right. \right. \\
& + 2c \frac{u^3}{3} \ln(u+e) \left. \right) - \frac{u}{2s} \left(\frac{u^3}{3} \ln^2(u+e) + c^2 \frac{u^7}{7} \right. \\
& \left. \left. + 2c \frac{u^5}{5} \ln(u+e) \right) \right\} \exp(-2su) \quad (3.67)
\end{aligned}$$

La fonction d'onde sans corrélation (3.1), en système de coordonnées (x, t, u) et en unités atomiques s'écrit:

$$\Phi_0 = (\alpha^3/\pi) \exp\{-\alpha(x+u)\} \quad (3.68)$$

$$\langle r_1 \rangle = \frac{2}{\alpha^6} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt \frac{1}{2} (x+u+t) u [(x+u)^2 - t^2] \exp\{-2\alpha(x+u)\} \quad (3.69)$$

$$\langle r_{12} \rangle = \frac{2}{\alpha^6} \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt u^2 [(x+u)^2 - t^2] \exp\{-2\alpha(x+u)\} \quad (3.70)$$

Les intégrales par rapport à x et u sont de la forme (3.49) et par rapport à t sont de la forme (3.48). Un calcul simple mène à :

$$\langle r_1 \rangle = \frac{26}{16\alpha} \quad \text{et} \quad \langle r_{12} \rangle = \frac{35}{16\alpha} \quad (3.71)$$

Les paramètres obtenus à partir du modèle (3.4) sont évalués numériquement. Le passage du calcul analytique au calcul numérique est expliqué dans le chapitre IV.

CHAPITRE IV

PASSAGE DU CALCUL ANALYTIQUE AU CALCUL NUMERIQUE

Dans le programme que nous avons utilisé, il s'agit de déterminer les valeurs des paramètres s et c introduits dans (3.4), pour lesquels la valeur moyenne de l'hamiltonien, $\langle H \rangle$, définie par (3.10) est minimale. La minimisation se fait par le sous-programme ZXMIN. Pour évaluer les intégrales contenues dans l'expression de $\langle H \rangle$, ZXMIN utilise le sous-programme DCADRE. Ces deux sous-programmes sont tirés de la bibliothèque IMSL (INTERNATIONAL MATHEMATICAL AND STATICAL LIBRARIES. INC). Pour plus de détails sur ces sous-programmes, voir les références 20 et 21. Le calcul est fait pour les atomes H^- , He , Li^+ et Be^{++} .

Le sous programme ZXMIN étant l'élément principal de notre programme, nous donnons ci-dessous le principe de calcul qu'il utilise.

IV.1 PRINCIPE DE CALCUL UTILISE PAR LE SOUS-PROGRAMME ZXMIN :

La détermination du minimum de l'hamiltonien est basée sur la méthode de plus grande pente, c'est-à-dire à partir d'un point de la surface, on se déplace dans le sens du gradient de

cette fonction.

Pour expliquer comment se fait la recherche du minimum, considérons une fonction:

$$F = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (4.1)$$

Nous pouvons en un point faire le développement en série de Taylor et écrire:

$$F(x_i + \Delta x_i) = F(x) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial F}{\partial x_i} \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Delta x_i \Delta x_k \quad (4.2)$$

Nous négligeons les termes du développement de Taylor supérieurs au deuxième ordre. L'extrémum de la fonction définie par le développement (4.2) est localisé en un point de coordonnées $x_i + \Delta x_i$ tel que:

$$-\frac{\partial F}{\partial x_i} = \sum_{k=1}^m \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} \Delta x_k \quad (4.3)$$

où : $i = 1, 2, 3, 4, \dots, m$

Il nous suffit de résoudre (4.3) pour déterminer les Δx_i .

La méthode de solution est une méthode itérative. A partir de l'itération j , connaissant les x , et après avoir déterminé les Δx_i^j à l'aide de (4.3) on passe à l'itération $j+1$.

$$x_i^{j+1} = x_i^j + \alpha^j \Delta x_i^j \quad (4.4)$$

où α est une constante tel que : $0 < \alpha^j < 1$ (4.5)

Dans chaque itération, il faut déterminer la valeur α^j de

telle sorte que X_i^{j+1} soit un extrémum de la fonction considérée dans la direction définie par (4.4). Dans ce cas il faut résoudre l'équation:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0 \quad (4.6)$$

Après avoir déterminé α qui rend dans la direction définie par (4.4) la fonction optimum, nous aurons la relation:

$$X_i^{j+1} = X_i^j + \alpha^j \Delta X_i^j \quad (4.7)$$

Nous continuerons ainsi jusqu'à ce que la distance séparant deux itérations successives soit compatible avec la précision demandée.

IV.2 PROCEDE DES CALCULS NUMERIQUES:

Nous fixons d'abord tous les paramètres que nous utilisons.

Z: valeur de la charge Z du noyau, ZZ(I) est donné dans le DATA ZZ.

X(1): estimation initiale du paramètre s, à partir de laquelle nous désirons commencer l'itération, X1(I) est donné dans le DATA X1. Pour chaque atome on doit choisir une valeur initiale proche de la charge Z du noyau car s est interprété comme un paramètre qui indique l'effet d'écran (chap. III, p29).

X(2): estimation initiale du paramètre c. On doit choisir une valeur proche de zéro (chap. III, p29).

NSIG: la précision avec laquelle on désire déterminer s et c.

MAXFN: le nombre maximum d'itérations demandé. Il faut donner

pour MAXFN une valeur assez élevée afin que le calcul ne s'arrête pas avant d'approcher le minimum de la fonction considérée.

IOPT: paramètre concernant l'initialisation de $\frac{\partial^2 F}{\partial s \partial c}$, IOPT = 2

veut dire que $\frac{\partial^2 F}{\partial s \partial c}$, va être initialisée à une matrice diagonale.

A et BB(I): borne inférieure et supérieure d'intégration, BB(I) est donné dans le data BB.

RERR: erreur relative désirée pour l'évaluation des intégrales.

ARREI, AERRJ, AERRK, AERRL, AERRM et AERRN sont les erreurs absolues désirées pour l'évaluation des intégrales (3.50), (3.58), (3.61) (3.51), (3.64) et (3.67).

Après la définition des différents paramètres, l'énoncé CALL ZXMIN déclenche le sous-programme ZXMIN .

la fonction à minimiser est:

$$F = (RI(D) - 2RJ(D) + RI(K))/RL(D)$$

où

$$F = \langle H \rangle, RI(D)/RL(D) = \langle T \rangle, -2RJ(D)/RL(D) = 2\langle V_1 \rangle.$$

$$\text{et } RK(D)/RL(D) = \langle V_{12} \rangle.$$

$\langle H \rangle$: la valeur moyenne de l'hamiltonien du système, définie par (3.38)

$\langle T \rangle$: énergie cinétique du système, définie par (3.50)

$2\langle V_1 \rangle$: l'énergie potentielle d'interaction entre les deux

électrons et le noyau, définie par (3.58).

V_{12} : énergie potentielle d'interaction entre les deux électrons, définie par (3.61).

F est introduite par la sous-routine FUNCT qui est appelée lors de chaque itération.

F étant définie en fonction de RI(D), RJ(D), RK(D) et RL(D), la sous-routine FUNCT fait appel aux sous-programmes: FUNCTION RI(D), FUNCTION RJ(D), FUNCTION RK(D) et FUNCTION RL(D).

RI(D), RJ(D), RK(D) et RL(D) sont les noms des sous programmes FUNCTION qui donnent les valeurs des intégrales (3.50), (3.58), (3.61) et (3.52):

Pour évaluer la valeur des fonctions à l'intérieur des bornes d'intégrations les sous-programmes FUNCTION RI(D), FUNCTION RJ(D), FUNCTION RK(D) et FUNCTION RL(D) font appel respectivement aux sous-programmes: FUNCTION F1(U), FUNCTION F2(U), FUNCTION F3(U) et FUNCTION F4(U).

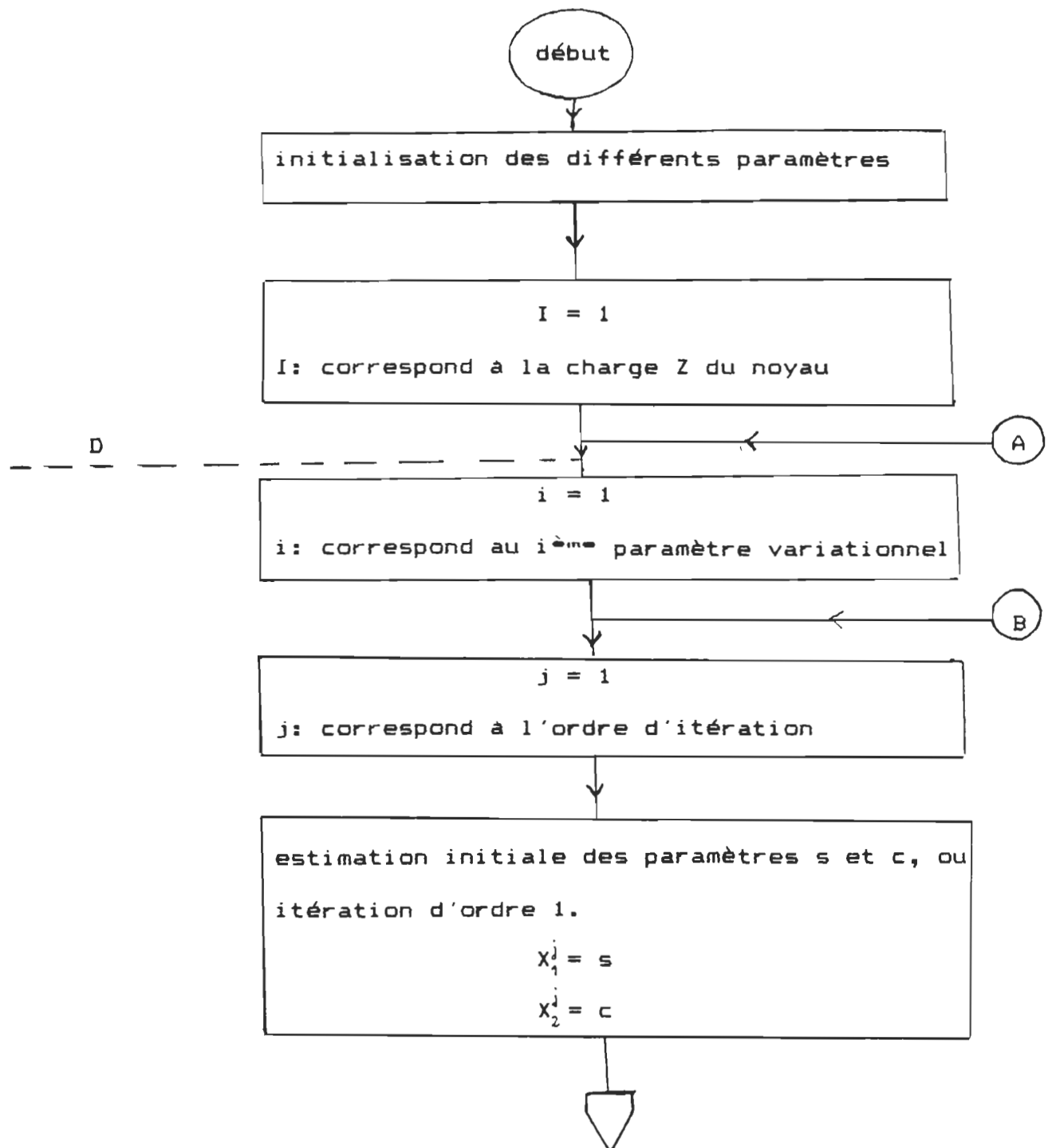
Tous les calculs numériques étant exécutés nous imprimons:

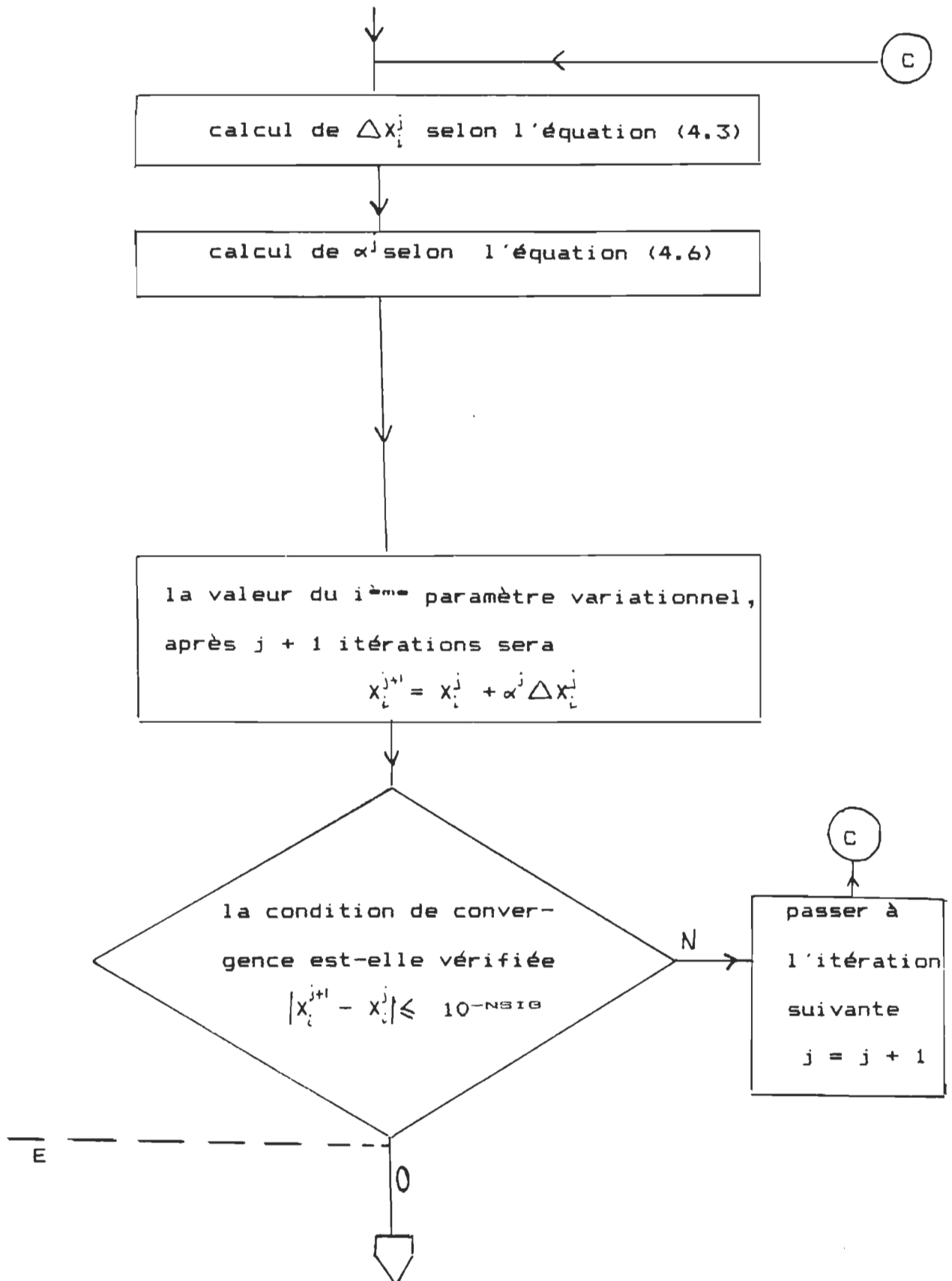
- 1) les valeurs finales de s et c,
- 2) IER, qui est un paramètre tel que IER = 0 indique que tous les calculs ont été effectués avec la précision demandée,
- 3) ERROR: est une estimation de l'erreur absolue due au programme numérique,
- 4) $D\langle H \rangle / DS$ et $D\langle H \rangle / DC$ = estimations de $\partial H / \partial s$ et $\partial H / \partial c$ pour les valeurs finales de s et c,

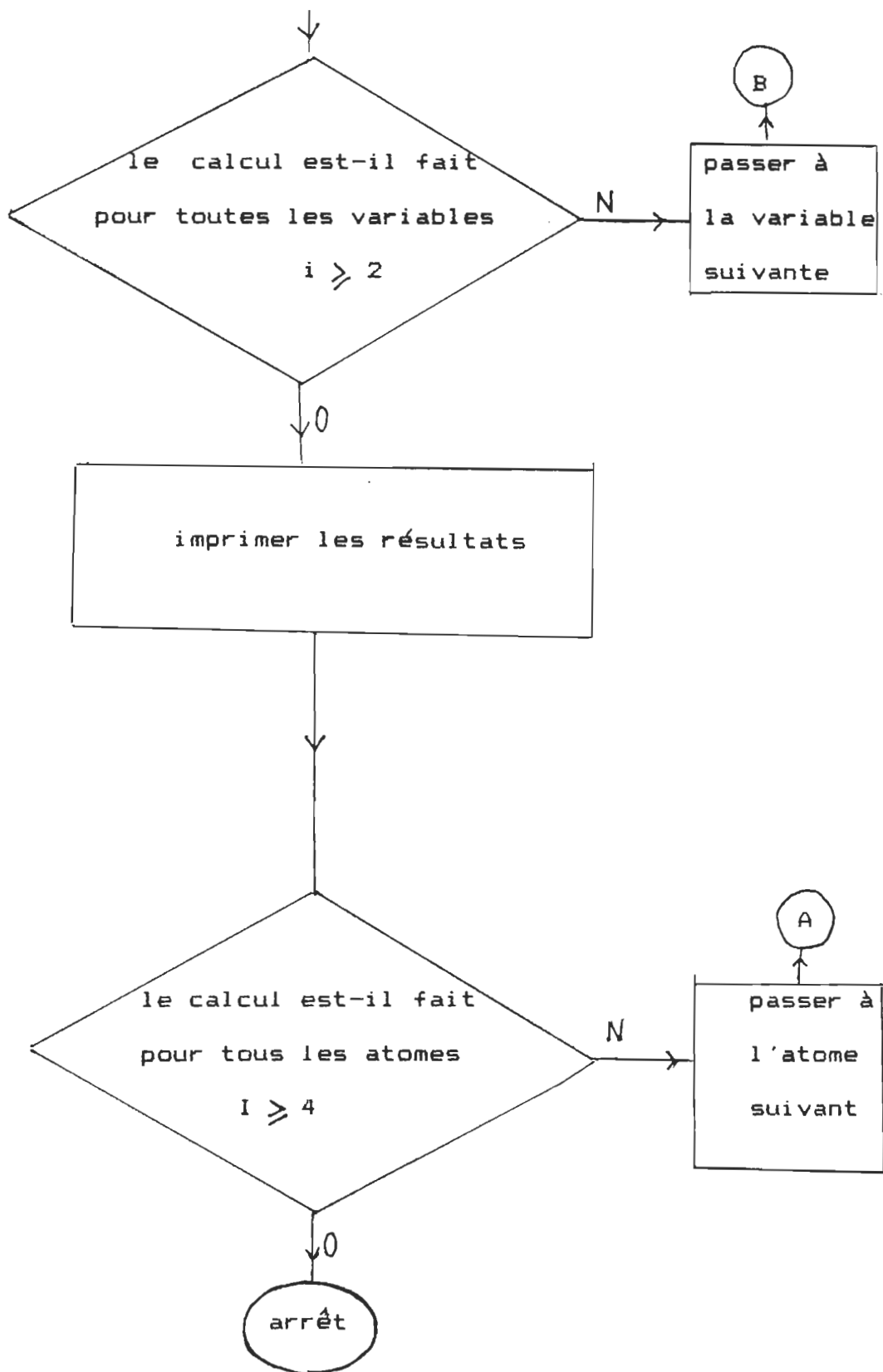
- 5) $\langle V_{12} \rangle$: valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction entre les deux électrons, définie par (3.51),
- 6) $\langle V \rangle$: valeur moyenne de l'énergie potentielle totale du système, définie par (3.54),
- 7) $\langle V_1 \rangle$: valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction entre l'un des électrons et le noyau, définie par (3.58),
- 8) $\langle T \rangle$: valeur moyenne de l'énergie cinétique du système, définie par (3.50),
- 9) $\langle V \rangle / \langle T \rangle$: ce terme est imprimé afin de comparer nos résultats avec le théorème du viriel^(13, p.400) qui prévoit que cette quantité doit être égale à -2,
- 10) E : valeur moyenne de l'énergie totale du système,
- 11) $\langle R_{12} \rangle$: estimation de la distance moyenne séparant les deux électrons, définie par (3.67),
- 12) $\langle R_1 \rangle$: estimation de la distance moyenne séparant l'un des électrons et le noyau, définie par (3.64).

IV.3 ORDINOGRAMME DU PROGRAMME UTILISE:

La partie comprise entre D et E de cet ordinoگرامme correspond à l'appel du sous-programme ZXMIN dans l'énoncé CALL ZXMIN.







CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 ENERGIE DE L'ETAT FONDAMENTAL

Expérimentalement l'énergie de l'état fondamental n'est pas accessible directement. C'est le potentiel d'ionisation I qu'on peut mesurer. Il est égal à la différence des énergies de l'atome une fois ionisé E_1 et de l'atome neutre dans son état fondamental E_0 (13. p121).

$$I = E_1 - E_0 \quad (5.1)$$

L'énergie d'un atome ionisé à deux électrons est égale à l'énergie d'un atome à un seul électron avec une charge nucléaire Z . Elle est égale à l'énergie de l'atome hydrogéoïde correspondant (13. p121).

$$E_1 = - \frac{Z^2}{2}, \text{ (u.a)} \quad (5.2)$$

Utilisant (5.1) et (5.2), l'énergie de l'état fondamental d'un atome à deux électrons s'écrit:

$$E_0 = - I - \frac{Z^2}{2} \quad (5.3)$$

V.2 ENTRAINEMENT DU NOYAU

Nous avons supposé auparavant (chap. I, p10) que le noyau est fixe du fait que sa masse est très grande par rapport à celle de l'électron. Lorsqu'on tient compte de son mouvement, l'équation de Schrödinger s'écrit:

$$\frac{-\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2)\Phi - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \Phi + (V-E)\Phi = 0 \quad (5.4)$$

$R(X,Y,Z)$ et M sont respectivement le vecteur de position et la masse du noyau.

En introduisant les coordonnées du centre de masse et les coordonnées relatives:

$$\vec{U} = \frac{1}{M + 2m} (M\vec{R} + m\vec{r}_1 + m\vec{r}_2)$$

$$\vec{R}_1 = \vec{r}_1 - \vec{R} \quad (5.5)$$

$$\vec{R}_2 = \vec{r}_2 - \vec{R}$$

l'équation de Schrödinger devient (voir annexe D):

$$-\frac{\hbar^2}{2(M+2m)} \Delta_c - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_{R_1} + \Delta_{R_2}) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{R_1} \nabla_{R_2} + (V-E)\Phi = 0 \quad (5.6)$$

où l'indice c, est relatif au centre de masse.

L'expression de V est:

$$V = -\frac{Z}{R_1} - \frac{Z}{R_2} + \frac{1}{R_1 - R_2} \quad (5.7)$$

Comme le potentiel ne dépend pas de la variable U mais dépend seulement de R_1 , R_2 et $|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$, on peut séparer le mouvement de l'ensemble des trois particules en mouvement de centre de masse et en mouvement relatif. La solution de (5.6) peut alors être écrite sous la forme:

$$\Phi = \Phi_R(R_1, R_2, |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|) \Phi_C(U), \quad E = E_C + E_R \quad (5.8)$$

L'équation de Schrödinger pour le mouvement relatif s'écrit:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_{R_1} + \Delta_{R_2}) \Phi_R - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{R_1} \nabla_{R_2} \Phi_R + (V-E) \Phi_R = 0 \quad (5.9)$$

Si on traite le terme $(-\hbar^2/M) \nabla_{R_1} \nabla_{R_2}$ par la théorie des perturbations indépendantes du temps⁽¹⁴⁾, l'équation de Schrödinger pour le mouvement relatif et correspondant à l'hamiltonien non perturbé s'écrit:

$$-\frac{\Delta_{R_1} + \Delta_{R_2}}{2} \Phi_R + \frac{\mu}{\hbar^2} (V-E) \Phi_R = 0 \quad (5.10)$$

Alors si on compare l'équation (5.10) avec celle où l'on considère que la masse du noyau est infinie.

$$-\frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \Phi + (V-E) \Phi = 0, \quad (\text{u.a}) \quad (5.11)$$

on remarque qu'il y a en plus le facteur μ/\hbar^2 dont l'effet peut être calculé. Nous devons seulement redéfinir notre système d'unités. Si nous posons, $\hbar = e = \mu = 1$, nous retrouvons l'équation (5.11). A ce moment la valeur propre de l'énergie

devrait être multipliée par le facteur

$$\frac{\mu}{M} = \frac{M}{M + m} \approx 1 - \frac{m}{M} \quad (5.12)$$

La correction au premier ordre à l'énergie sera:

$$\xi_1 = \frac{m}{M} = - E_{\infty} \quad (5.13)$$

où E est l'énergie en unités atomiques correspondant à une masse du noyau infinie.

V.3 RESULTATS

Dans les tableaux 1 à 4, nous donnons les valeurs numériques des différents opérateurs. Tous les résultats sont donnés en unités atomiques, c'est-à-dire que l'énergie est deux fois l'unité de Rydberg^(14, p3) et les distances en unités de rayon de Bohr.

Une façon de tester notre fonction d'onde est de calculer la quantité $\langle V \rangle / \langle T \rangle$, que nous avons introduite dans la sixième ligne des tableaux 1 à 4. Le théorème du viriel^(13, p400) prévoit que cette quantité doit être égale à -2. Dans la première ligne, les paramètres s et c sont donnés ainsi que $\partial \langle H \rangle / \partial s$ et $\partial \langle H \rangle / \partial c$. Le paramètre ERROR indique l'erreur due au programme numérique et IER = 0 indique que les calculs ont été fait avec les précisions demandées.

Dans le tableau 5 nous donnons les résultats numériques avec quatre chiffres significatifs de l'énergie des atomes à

deux électrons dans l'état fondamental. Nous avons également inclu quelques résultats récents afin de les comparer avec les nôtres. On voit qu'avec deux paramètres variationnels nous obtenons des résultats nettement meilleurs que ceux obtenus à partir de deux⁽⁷⁾ et trois⁽¹⁹⁾ paramètres variationnels. Nos résultats sont comparables avec la meilleure approximation⁽³⁾ obtenue à partir d'une fonction d'onde de 252 termes.

V.4 CORRELATION ELECTRON-ELECTRON

Pour comprendre l'effet de la corrélation électron-électron, nous comparons dans le tableau 6 les valeurs de différents opérateurs obtenus à partir des modèles (3.1) et (3.4). Pour le modèle (3.1), on a ^(22, p42):

$$\langle T \rangle = \alpha^2, \quad \langle V \rangle = -2Z\alpha + (5/8)\alpha \quad \text{et} \quad \langle 1/r_{12} \rangle = (5/8)\alpha$$

Alors que $\langle r_1 \rangle$ et $\langle r_{12} \rangle$ sont données par (3.71)

$$\text{avec} \quad \alpha = 1.6875$$

Finalement, en comparant notre méthode avec la méthode utilisant les harmoniques sphériques de type K, notre valeur pour l'énergie de l'atome d'hélium dans l'état fondamental est meilleure que la valeur -2.892 u.a obtenue à partir de seize équations différentielles couplées⁽⁷⁾.

Pour montrer l'effet de la répulsion électron-électron et la nécessité de la dépendance de la fonction d'onde de la distance r_{12} entre les deux électrons, nous exposons deux méthodes

Tableau 1

Différents opérateurs correspondant à $Z = 1$

S= .73499	C= .12065	D<H>/DS= .26E-06	D<H>/DC=-.17E-06	IER= 0
<V12>= .331748083		ERROR= .26379E-11	IER= 0	
<V1>= -.689088180		ERROR= .27248E-11	IER= 0	
<V>= -1.046428278		ERROR= .808740502E-11	<V>=<V12>+2<V1>	
<T>= .522613165		ERROR= .29251E-11	IER= 0	
<V>/<T> = -2.0023		ERROR= .110125045E-10		
E = -.5238151		ERROR= .44696E-11	E=<T>+<V>	
<R12>= 3.960297747		ERROR= .472846158E-10	IER= 0	
<R1>= 12.395001982		ERROR= .536239643E-10	IER= 0	

D<H>/DS et D<H>/DC sont des estimations de $\partial\langle H \rangle / \partial s$ et de $\partial\langle H \rangle / \partial c$

IER = 0 veut dire que les calculs ont été effectués avec la précision demandée.

ERROR : erreur absolue due aux calculs numériques.

<V1> : valeur moyenne de l'énergie potentielle d'interaction entre l'un des électrons et le noyau, en u.a.

E : énergie totale du système de trois particules, en u.a.

<R12>: valeur moyenne de r_{12} , en u.a.

<R1>: valeur moyenne de r_1 , en u.a.

Tableau 2

Différents opérateurs correspondant à $Z=2$

S= 1.79638 C= .13676	D<H>/DS= .28E-06	D<H>/DC=-.31E-05	IER= 0
<V12>= .950604800	ERROR= .10603E-11	IER= 0	
<V1>= -3.377114964	ERROR= .69816E-10	IER= 0	
<V>= -5.803625128	ERROR= .140693246E-09	<V>=<V12>+2<V1>	
<T>= 2.901155569	ERROR= .99803E-12	IER= 0	
<V>/<T> = -2.0005	ERROR= .141691271E-09		
E = -2.9024696	ERROR= .13982E-09	E=<T>+<V>	
<R12>= 1.409168352	ERROR= .241960604E-10	IER= 0	
<R1>= .969493191	ERROR= .409968845E-10	IER= 0	

Tableau 3

Différents opérateurs correspondant à $Z=3$

S= 2.82546	C= .16376	D<H>/DS= .66E-06	D<H>/DC= .62E-05	IER= 0
<V12>= 1.566716548		ERROR= .47472E-12	IER= 0	
<V1>= -8.062933117		ERROR= .26385E-10	IER= 0	
<V>= -14.559149687		ERROR= .532449594E-10	<V>=<V12>+2<V1>	
<T>= 7.280647363		ERROR= .79428E-12	IER= 0	
<V>/<T> = -1.9997		ERROR= .540392413E-10		
E = -7.2785023		ERROR= .53330E-10	E=<T>+<V>	
<R12>= .861306154		ERROR= .187015668E-10	IER= 0	
<R1>= .173163110		ERROR= .108131574E-10	IER= 0	

Tableau 4

Différents opérateurs correspondant à $Z=4$

S= 3.84325 C= .19041	D<H>/DS=-.18E-06	D<H>/DC=-.18E-05	IER= 0
<V12>= 2.185824309	ERROR= .69814E-12	IER= 0	
<V1>= -14.749423937	ERROR= .84168E-12	IER= 0	
<V>= -27.313023565	ERROR= .238149921E-11	<V>=<V12>+2<V1>	
<T>= 13.659575897	ERROR= .11355E-11	IER= 0	
<V>/<T> = -1.9996	ERROR= .351702414E-11		
E = -13.6534477	ERROR= .25782E-11	E=<T>+<V>	
<R12>= .619705973	ERROR= .543941400E-10	IER= 0	
<R1>= .022707040	ERROR= .193456195E-10	IER= 0	

Tableau 5

Energie de l'état fondamental ($-E_0$) en u.a

Atomes à deux électrons	Deux ⁽⁷⁾ paramètres	Trois ⁽¹⁸⁾ paramètres	Nos calculs	Meilleure approximation ⁽³⁾	Résul- tats expé- rimentaux ⁽²³⁾
H(-)	0.506	0.5213	0.5238	0.5278	0.5277
He	2.873	2.8994	2.9024	2.9037	2.9037
Li(+)	7.246	7.2757	7.2785	7.2799	7.2804
Be(++)	13.621	13.6513	13.6534	13.6556	13.6574

Toutes les valeurs sont données en u.a.

L'écart à la valeur expérimentale est: -0.0039, -0.0013,
-0.0019 et -0.0040 pour H⁻, He, Li⁺ et Be⁺⁺.

dues à différents auteurs dans lesquelles les modèles de fonctions d'onde ne contiennent pas la variable r_{12} .

V.4.1 Approximation de Hartree-Fock

Pour résoudre l'équation de Schrödinger (5.11), l'approximation de Hartree-Fock tient compte du principe de Pauli (la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport aux permutations des électrons). Comme la fonction d'onde, dépendant du spin et correspondant à l'état fondamental, est antisymétrique (chap. I, p12), la partie de la fonction d'onde dépendant des variables de position doit être symétrique et elle s'écrit:

$$\Phi = v(r_1)v(r_2) \quad (5.14)$$

$v(r_1)$ et $v(r_2)$ doivent être orthonormales et $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$, la valeur moyenne de H dans l'état Φ , doit être stationnaire pour toute variation δv . En introduisant les multiplicateurs de Lagrange et prenant pour Φ l'expression (5.14), l'ensemble des conditions précédentes mène à un système d'équations dont la solution détermine l'énergie du niveau fondamental, (pour plus de détail sur la méthode, voir ref. 24). La solution numérique d'un tel système^(25, 228) mène à une valeur de l'énergie de l'atome d'hélium dans l'état fondamental $E_0 = -2.861$ u.a.

V.4.2 Modèle de charge effective

Au lieu de considérer l'expression (3.1) que nous avons introduite au chapitre III, Srivastava⁽⁹⁾ considère l'expression suivante:

$$\Phi(r_1, r_2) = \exp\{-\alpha(\beta r_> + r_<)\} \quad (5.15)$$

avec

$$r_> = \max(r_1, r_2) \text{ et } r_< = \min(r_1, r_2) \quad (5.16)$$

α et β sont deux paramètres variables tel que $\beta < 1$. Dans ce cas l'électron se trouvant à la distance $r_>$ voit une charge du noyau β fois celle vue par l'électron se trouvant à la distance $r_<$. Donc l'électron le plus loin du noyau voit une charge inférieure à celle vue par l'électron le plus proche. Un calcul variationnel mène à une valeur de l'énergie de l'atome d'hélium dans l'état fondamental $E_0 = -2.873$ u.a.

V.4.3 Distribution de la variable r_{12}

En comparant les résultats obtenus à partir des deux modèles que nous avons exposés ci-dessus avec les nôtres, nous justifions la nécessité de la dépendance de la fonction d'onde de la variable r_{12} . A cause de la répulsion coulombienne, le deuxième électron doit affecter le champ dans lequel se déplace le premier. Ceci va se manifester dans les valeurs moyennes de la distance entre les deux électrons, $\langle r_{12} \rangle$, et dans l'énergie potentielle d'interaction entre les deux électrons, $\langle 1/r_{12} \rangle$. Nous devons nous attendre à une augmentation de $\langle r_{12} \rangle$ lorsqu'on tient compte de la répulsion électronique dans la fonction d'onde, par rapport à la valeur calculée à partir du modèle (3.1) sans corrélation. La valeur moyenne, $\langle A \rangle$, de l'observable A se calcule à partir de la relation:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Phi^* A \Phi d\tau}{\int \Phi^* \Phi d\tau} \quad (5.17)$$

D'autre part, on peut définir la moyenne de r_{12} par l'équation:

$$\langle r_{12} \rangle = \int_0^\infty r_{12} F(r_{12}) dr_{12} \quad (5.18)$$

où $F(r_{12})$ est la fonction de distribution de la variable r_{12} .

De là, on voit que $F(r_{12})$ est reliée à la fonction d'onde Φ par:

$$\int_0^\infty r_{12} F(r_{12}) dr_{12} = \frac{\int \Phi^* r_{12} \Phi d\tau}{\int \Phi^* \cdot \Phi d\tau} \quad (5.19)$$

Dans le système de coordonnées (x, t, u) l'expression (5.19) est équivalente à:

$$\int_0^\infty u F(u) du = \frac{\int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^\infty dt (u[(x+u)^2 - t^2] \Phi^* u \Phi)}{\int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt (u[(x+u)^2 - t^2] \Phi^* \Phi)} \quad (5.20)$$

Afin de trouver l'expression de $F(r_{12})$ pour une fonction d'onde donnée, on calcule le facteur de r_{12} dans l'intégrale du numérateur du deuxième membre de (5.19) en intégrant sur les variables autres que r_{12} alors que le dénominateur est une constante multiplicative qu'on évalue numériquement.

F peut être calculée à partir de l'expression (3.4). Pour comprendre l'effet de la répulsion électronique, on la compare avec celle calculée à partir de l'expression (3.1), dans la-

18. M. K. Srivastava, R. K. Bhaduri and A. K. Dutta, Phys. Rev A 14, 1961 (1976)
19. Wu. Mu-Shiang, Phys. Rev A 26, 1762 (1982)
20. C. De Boor, Mathematical Software (Academic Press, New-York, 1971)
21. R. Fletcher, Fortran Subroutine For Minimisation by Quasi-Newton Method, Repport R7125 AERE (Harwell, England, June 1972)
22. H. A. Bethe and R. W. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics, 2nd edition (Benjamin, New-York, 1968)
23. W. S. Charles, N. S. Silverman, Phys. Rev A 127, 830 (1962)
24. D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structure (Wiley, New-York, 1957)
25. F. F. Charlotte, The Hartree-Fock Method for Atoms: a Numerical Approach (Wiley, New-York, 1977)
26. R. J. Tweed, J. Phys B 5, 810 (1972)

quelle les électrons sont considérés comme indépendants dans leurs déplacements.

A partir de l'expression (3.1), nous obtenons:

$$F(u) = (\alpha^3/6)(3u^2 + 6\alpha u^3 + 4\alpha^2 u^4)\exp(-2\alpha u) \quad (5.21)$$

et à partir de l'expression (3.4), nous trouvons:

$$F(u) = \frac{1}{N} \left\{ u \left(\frac{1}{4s^3} + \frac{u^2}{2s} + \frac{u}{2s^2} \right) \left(u \ln^2(u+e) + \frac{c^2 u^5}{5} + \frac{cu^3 \ln(u+e)}{3} \right) - \frac{u}{2s} \left(\frac{u^3 \ln^2(u+e)}{3} + \frac{c^2 u^7}{7} + \frac{2cu^5 \ln(u+e)}{5} \right) \right\} \exp(-2su) \quad (5.22)$$

$$\text{Où} \quad N = \int_0^\infty du \int_0^\infty dx \int_0^u dt (u[(x+u)^2 - t^2] \Phi^* \Phi) \quad (5.23)$$

Sur la figure 5 nous comparons les fonctions de distribution pour H^- , He, Li^+ et Be^{++} . On voit que la probabilité pour que les deux électrons se meuvent à une courte distance l'un de l'autre croît avec la charge nucléaire. $\langle r_{12} \rangle$ varie de 0.6 u.a pour le cas de Be^{++} où $Z=4$ à 3.9 u.a pour H^- où $Z=1$, (tableaux 1 à 4).

Sur la figure 6 nous comparons les fonctions de distribution dans le cas de l'atome d'hélium, obtenues respectivement à partir des modèles (3.1) et (3.4). D'après les courbes (1) et (2) de cette figure on voit que la probabilité pour que

ANNEXE A

Listage du programme (INPUT, OUTPUT) utilisé
pour les calculs numériques

PROGRAMINTEG(INPUT, OUTPUT)

[illegible]

```

CE PROGRAMME DETERMINE LES VALEURS DES PARAMETRES S ET C
POUR LESQUELS <H> LA VALEUR MOYENNE DE L'HAMILTONIEN DANS
L'ETAT FONDAMENTAL EST MINIMUM.
POUR CES MEMES VALEURS ON CALCULE:
<V1>: LA VALEUR MOYENNE DE L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION
ENTRE L'UN DES ELECTRONS ET LE NOYAU.
<V12> = L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION ENTRE LES DEUX
ELECTRONS.
<V> = <V12> + 2<V1>; L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION DU SYSTEME.
<T>: L'ENERGIE CINETIQUE DU SYSTEME.
E = <T> + <V>; L'ENERGIE TOTALE DU SYSTEME.
<R1>: LA DISTANCE MOYENNE DE L'UN DES DEUX ELECTRONS AU NOYAU.
<R12>: LA DISTANCE MOYENNE ENTRE LES DEUX ELECTRONS.

```

NOTONS QUE CE PROGRAMME PEUT ETRE UTILISE DANS LE CAS
DU LE MODELE DE FONCTION D'ONDE EST DIFERENT DU NOTRE,
DANS CE CAS IL FAUT REMPLACER $F_1(U), F_2(U), \dots, F_6(U)$, PAR LEURS
EXPRESSIONS RESPECTIVES

```

AERRL=1. 0E-12
AERRM=1. 0E-10
AERRN=1. 0E-10
C
C APPEL AU SOUS PROGRAMME QUI MINIMISE <CH>
C
CALL ZXMIN(FUNCT, N, NSIG, MAXFN, IOPT, X, H, G, F, W, IER)
S=X(1)
C=X(2)
C
C DCADRE EST UN SOUS PROGRAMME QUI EVALUE L'INTEGRALE
C SIMPLE POUR UNE FONCTION ET UN INTERVALLE DONNES
C
C RM ET RN SONT RESPECTIVEMENT LES INTEGRALES SUR U DANS
C L'INTERVALE A, B DE F5(U) ET F6(U)
C
RM=DCADRE(F5, A, B, AERRM, RERR, ERRORM, IERM)
RN=DCADRE(F6, A, B, AERRN, RERR, ERRORN, IERN)
C
C
C
C  $ZJ = -\langle Z/R1 \rangle = \langle V1 \rangle$ 
C  $ZJ = -RJ(D)/RL(D)$ 
C  $ZI = \langle T \rangle$ 
C  $ZI = RI(D)/RL(D)$ 
C  $ZK = \langle 1/R12 \rangle = \langle V12 \rangle$ 
C  $ZK = RK(D)/RL(D)$ 
C  $Z0 = 2\langle V1 \rangle + \langle V12 \rangle = -2\langle Z/R1 \rangle + \langle 1/R12 \rangle = \langle V \rangle$ 
C  $Z0 = 2. *ZJ + ZK$ 
C  $ZL = \langle V \rangle / \langle T \rangle$ 
C  $ZL = Z0 / ZI$ 
C  $ZM = \langle R12 \rangle$ 
C  $ZM = RM / RL(D)$ 
C  $ZN = \langle R1 \rangle$ 
C  $ZN = RN / RL(D)$ 
C

```

```

C      ESTIMATION DES ERREURS ABSOLUES DUES A L'INTEGRATION NUMERIQUE
      ERRORZJ=ERRORJ+ERRORL
      ERRORZK=ERRORK+ERRORL
      ERRORZI=ERRORI+ERRORL
      ERRORZM=ERRORM+ERRORL
      ERRORZN=ERRORN+ERRORL
      ERRORZO=2. *ERRORZJ+ERRORZK
C      ERREUR EST RELATIVE A <H>
      ERREUR=ERRORI+2. *ERRORJ+ERRORK+ERRORL
      ERRORZL=ERRORZI+ERRORZO

C
C      IMPRESSION DES RESULTATS
C
      PRINT 05, I
05      FORMAT(////////, 10X, 'ATOME A DEUX ELECTRONS: Z=', I1)
      PRINT 10
10      FORMAT(10X, '*****')
      PRINT 15
15      FORMAT(10X, '-----
# -----', //)
      PRINT 20, X(1), X(2), G(1), G(2), IER
20      FORMAT(/, 10X, 'S=', F8. 5, 2X, 'C=', F7. 5, 2X, 'D<H>/DS=', E8. 2, 2X,
# 'D<H>/DC=', E8. 2, 2X, 'IER=', I3, //)
      PRINT 25, ZK, ERRORZK, IERK
25      FORMAT(10X, 'CV12>=', F15. 9, 4X, 'ERROR=', E15. 5, 4X, 'IER=', I4, //)
      PRINT 30, ZJ, ERRORZJ, IERJ
30      FORMAT(10X, 'CV1>=', F15. 9, 4X, 'ERROR=', E15. 5, 4X, 'IER=', I4, //)
      PRINT 35, ZO, ERRORZO
35      FORMAT(10X, 'CV>=', F15. 9, 4X, 'ERROR=', E15. 9, 4X,
# 'CV>=CV12>+2<CV1>', //)
      PRINT 40, ZI, ERRORZI, IERI
40      FORMAT(10X, 'CT>=', F15. 9, 4X, 'ERROR=', E15. 5, 4X, 'IER=', I4, //)
      PRINT 45, ZL, ERRORZL
45      FORMAT(10X, 'CV>/CT> =', F8. 4, 7X, 'ERROR=', E15. 9, //)
      PRINT 50, F, ERREUR

```



```

50  FORMAT(10X, 'E  = ', F12.7, 7X, 'ERROR= ', E15.5, 4X, 'E=<T>+<V>', //)
    PRINT 55, ZM, ERRORZM, IERM
55  FORMAT(10X, 'CR12= ', F15.9, 4X, 'ERROR= ', E15.9, 4X, 'IER= ', I4, //)
    PRINT 60, ZN, ERRORZN, IERN
60  FORMAT(10X, 'CR1= ', F15.9, 4X, 'ERROR= ', E15.9, 4X, 'IER= ', I4, //)
    PRINT 65
65  FORMAT(10X, '
# _____', //)
C
70  CONTINUE
    END

C
C  FONCTION A MINIMISER <CH> = <CT> -2<Z/R1> +<1/R12>
C
    SUBROUTINE FUNCT(N, X, F)
    INTEGER N
    REAL X(2), F
    COMMON/PAR/S, C
    S=X(1)
    C=X(2)
    F=(RI(D)-2. #RJ(D)+RK(D))/RL(D)
    RETURN
    END

C
C  RI(D)= INTEGRALE SUR U DE F1(U) DANS L'INTERVALE A,B
C
    FUNCTION RI(D)
    COMMON/PAR1/A, B, AERRI, AERRJ, RERR, ERRORI, IERI, ERRORJ, IERJ
    #, AERRK, AERRL, ERRORK, ERRORL, IERK, IERL, AERRM, AERRN
    #, ERRORM, ERRORN, IERM, IERN
    EXTERNAL F1
    RI=DCADRE(F1, A, B, AERRI, RERR, ERRORI, IERI)
    RETURN
    END

C

```

```

C      RJ(D)= INTEGRALE SUR U DE F2(U) DANS L'INTERVALE A,B
C
      FUNCTION RJ(D)
      COMMON/PAR1/A, B, AERRI, AERRJ, RERR, ERRORI, IERI, ERRORJ, IERJ
      #, AERRK, AERRL, ERRORK, ERRORL, IERK, IERL, AERRM, AERRN
      #, ERRORM, ERRORN, IERM, IERN
      EXTERNAL F2
      RJ=DCADRE(F2, A, B, AERRJ, RERR, ERRORJ, IERJ)
      RETURN
      END

C
C      RK(D) = INTEGRALE SUR U DE F3(U) DANS L'INTERVALE A,B
C
      FUNCTION RK(D)
      COMMON/PAR1/A, B, AERRI, AERRJ, RERR, ERRORI, IERI, ERRORJ, IERJ
      #, AERRK, AERRL, ERRORK, ERRORL, IERK, IERL, AERRM, AERRN
      #, ERRORM, ERRORN, IERM, IERN
      EXTERNAL F3
      RK=DCADRE(F3, A, B, AERRK, RERR, ERRORK, IERK)
      RETURN
      END

C
C      RL(D) = INTEGRALE SUR U DE F4(U) DANS L'INTERVALE A,B
C
      FUNCTION RL(D)
      COMMON/PAR1/A, B, AERRI, AERRJ, RERR, ERRORI, IERI, ERRORJ, IERJ
      #, AERRK, AERRL, ERRORK, ERRORL, IERK, IERL, AERRM, AERRN
      #, ERRORM, ERRORN, IERM, IERN
      EXTERNAL F4
      RL=DCADRE(F4, A, B, AERRL, RERR, ERRORL, IERL)
      RETURN
      END

C
C
C      F1(U) EST TELLE QUE <I> = (1/RL(D))*RI(D)

```

```

C
REAL FUNCTION F1(U)
COMMON/PAR/S, C
REAL U

C
Y=2.7182818
W=LOG(U+Y)
P=-S*W+1./ (U+Y)
P1=S*W/(U+Y)
P2=S*C/(U+Y)
P3=-2.*P*S*C+4.*C**2
A1=(U/(2.*S**3)+U**2/(2.*S**2))*(P1*U+P2*U**3/3.)
A2=(P1*U**3/3.+P2*U**5/5.)/(2.*S**2)
A3=U*(1/(4.*S**3)+U**2/(2.*S)+U/(2.*S**2))
A4=P**2*U+(S*C)**2*U**5/5.+P3*U**3/3.
A5=-U*(P**2*U**3/3.+(S*C)**2*U**7/7.+P3*U**5/5.)/(2.*S)
A6=4.*C*(1/(4.*S**3)+U/(2.*S**2))*U**3/(3.*(U+Y))
F1=(A1+A2+A3+A4+A5+A6)*EXP(-2.*S*U)

C
RETURN
END

C
C
C
C
F2(U) EST TELLE QUE <Z/R1> = (1/RL(D))*RJ(D)

C
REAL FUNCTION F2(U)
COMMON/PAR/S, C
COMMON/PAR2/Z
REAL U

C
Y=2.7182818
W=LOG(U+Y)
Q1=U*(1/(4.*S**2)+U/(2.*S))
Q2=W**2*U+C**2*U**5/5.+2.*W*C*U**3/3.
F2=2.*Z*Q1*Q2*EXP(-2.*S*U)

```

```

      RETURN
      END)

C
C
C      F3(U) EST TELLE QUE  $\langle 1/R12 \rangle = (1/RL(D))*RK(D)$ 
C
      REAL FUNCTION F3(U)
      COMMON/PAR/S,C
      REAL U

C
      Y=2.7182818
      W=LOG(U+Y)
      T1=(1/(4.*S**3)+U**2/(2.*S)+U/(2.*S**2))
      T2=W**2*U+C**2*U**5/5.+2.*C*W*U**3/3.
      T3=-(W**2*U**3/3.+C**2*U**7/7.+2.*C*W*U**5/5.)/(2.*S)
      F3=(T1*T2+T3)*EXP(-2.*S*U)

C
      RETURN
      END)

C
C
C      F4(U) EST TELLE QUE  $RL(D) = \text{INTEGRALE SUR U DANS L'INTERVALE A,B}$ 
C
      REAL FUNCTION F4(U)
      COMMON/PAR/S,C
      REAL U

C
      Y=2.7182818
      W=LOG(U+Y)
      B1=U*(1/(4.*S**3)+U**2/(2.*S)+U/(2.*S**2))
      B2=W**2*U+C**2*U**5/5.+2.*C*W*U**3/3.
      B3=-U*(W**2*U**3/3.+C**2*U**7/7.+2.*C*W*U**5/5.)/(2.*S)
      F4=(B1*B2+B3)*EXP(-2.*S*U)

C
      RETURN
      END)

```

```

C      F5(U) EST TELLE QUE <R12> = (1/RL(D))*RN(D)
C
      REAL FUNCTION F5(U)
      COMMON/PAR/S,C
      REAL U
C
      Y=2.7182818
      W=LOG(U+Y)
      W1=U*(1/(4.*S**3)+U**2/(2.*S)+U/(2.*S**2))
      W2=W**2*U+C**2*U**5/5.+2.*C*W*U**3/3.
      W3=-U*(W**2*U**3/3.+C**2*U**7/7.+2.*C*W*U**5/5.)/(2.*S)
      F5=U*(W1*W2+W3)*EXP(-2.*S*U)
C
      RETURN
      END
C
C
C      F6(U) EST TELLE QUE <R1> = (1/RL(D))*RN(D)
C
      REAL FUNCTION F6(U)
      COMMON/PAR/S,C
      REAL U
C
      Y=2.7182818
      W=LOG(U+Y)
      G1=U*(3/(8.*S**4)+3.*U/(4.*S**3)+3.*U**2/(4.*S**2))
      #+U**4/(2.*S)
      G2=W**2*U**3/3.+C**2*U**5/5.+2.*C*W*U**3/3.
      G3=-U*(1/(4.*S**2)+U/(2.*S))
      G4=W**2*U**3/3.+C**2*U**7/7.+2.*W*C*U**5/5.
      F6=0.5*(G1*G2+G3*G4)*EXP(-2.*S*U)
C
      RETURN
      END

```

ANNEXE B

Listage du sous-programme ZXMIN utilisé pour la détermination des paramètres s et c

C	PURPOSE	- MINIMUM OF A FUNCTION OF N VARIABLES USING	ZXMIN
C		A QUASI-NEWTON METHOD	ZXMIN
C			ZXMIN
C	USAGE	- CALL ZXMIN (FUNCT,N,NSIG,MAXFN,IOPT,X,H,G,F,	ZXMIN
C		W,IER)	ZXMIN
C			ZXMIN
C	ARGUMENTS	FUNCT - A USER SUPPLIED SUBROUTINE WHICH CALCULATES	ZXMIN
C		THE FUNCTION F FOR GIVEN PARAMETER VALUES	ZXMIN
C		X(1),X(2),...,X(N).	ZXMIN
C		THE CALLING SEQUENCE HAS THE FOLLOWING FORM	ZXMIN
C		CALL FUNCT(N,X,F)	ZXMIN
C		WHERE X IS A VECTOR OF LENGTH N.	ZXMIN
C		FUNCT MUST APPEAR IN AN EXTERNAL STATEMENT	ZXMIN
C		IN THE CALLING PROGRAM. FUNCT MUST NOT	ZXMIN
C		ALTER THE VALUES OF X(I),I=1,...,N OR N.	ZXMIN
C			ZXMIN
C		N - THE NUMBER OF PARAMETERS (I.E., THE LENGTH	ZXMIN
C		OF X) (INPUT)	ZXMIN
C		NSIG - CONVERGENCE CRITERION. (INPUT). THE NUMBER	ZXMIN
C		OF DIGITS OF ACCURACY REQUIRED IN THE	ZXMIN
C		PARAMETER ESTIMATES.	ZXMIN
C		THIS CONVERGENCE CONDITION IS SATISFIED IF	ZXMIN
C		ON TWO SUCCESSIVE ITERATIONS, THE PARAMETER	ZXMIN

C		ESTIMATES (I.E., $x(I)$, $I=1, \dots, N$) AGREE,	ZXMIN
C		COMPONENT BY COMPONENT, TO NSIG DIGITS.	ZXMIN
C	MAXFN	- MAXIMUM NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS (I.E.,	ZXMIN
C		CALLS TO SUBROUTINE FUNCT) ALLOWED. (INPUT)	ZXMIN
C	IOPT	- OPTIONS SELECTOR. (INPUT)	ZXMIN
C		IOPT = 0 CAUSES ZXMIN TO INITIALIZE THE	ZXMIN
C		HESSIAN MATRIX H TO THE IDENTITY MATRIX.	ZXMIN
C		IOPT = 1 INDICATES THAT H HAS BEEN INITIALIZED	ZXMIN
C		BY THE USER TO A POSITIVE DEFINITE MATRIX.	ZXMIN
C		IOPT = 2 CAUSES ZXMIN TO COMPUTE THE DIAGONAL	ZXMIN
C		VALUES OF THE HESSIAN MATRIX AND SET H TO	ZXMIN
C		A DIAGONAL MATRIX CONTAINING THESE VALUES.	ZXMIN
C		IOPT = 3 CAUSES ZXMIN TO COMPUTE AN ESTIMATE	ZXMIN
C		OF THE HESSIAN IN H.	ZXMIN
C	X	- VECTOR OF LENGTH N CONTAINING PARAMETER	ZXMIN
C		VALUES.	ZXMIN
C		ON INPUT, X MUST CONTAIN THE INITIAL	ZXMIN
C		PARAMETER ESTIMATES.	ZXMIN
C		ON OUTPUT, X CONTAINS THE FINAL PARAMETER	ZXMIN
C		ESTIMATES AS DETERMINED BY ZXMIN.	ZXMIN
C	H	- VECTOR OF LENGTH $N*(N+1)/2$ CONTAINING AN	ZXMIN

C		ESTIMATE OF THE HESSIAN MATRIX	ZXMIN
C		$D^2 F / (DX(I)DX(J))$, $I, J=1, \dots, N$.	ZXMIN
C		H IS STORED IN SYMMETRIC STORAGE MODE.	ZXMIN
C		ON INPUT, IF IOPT = 0, 2, OR 3 ZXMIN INITIALIZES H. AN INITIAL SETTING OF H BY THE	ZXMIN
C		USER IS INDICATED BY IOPT=1.	ZXMIN
C		H MUST BE POSITIVE DEFINITE. IF IT IS NOT,	ZXMIN
C		A TERMINAL ERROR OCCURS.	ZXMIN
C		ON OUTPUT, H CONTAINS AN ESTIMATE OF THE	ZXMIN
C		HESSIAN AT THE FINAL PARAMETER ESTIMATES	ZXMIN
C		(I.E., AT $x(1), x(2), \dots, x(N)$)	ZXMIN
C	G	- A VECTOR OF LENGTH N CONTAINING AN ESTIMATE	ZXMIN

C		OF THE GRADIENT $DF/DX(I)$, $I=1, \dots, N$ AT THE	ZXMIN
C		FINAL PARAMETER ESTIMATES. (OUTPUT)	ZXMIN
C	F	- A SCALAR CONTAINING THE VALUE OF THE FUNCTION	ZXMIN
C		AT THE FINAL PARAMETER ESTIMATES. (OUTPUT)	ZXMIN
C	W	- A VECTOR OF LENGTH $3*N$ USED AS WORKING SPACE.	ZXMIN
C		ON OUTPUT, $WORK(1)$, CONTAINS FOR	ZXMIN
C		$I = 1$, THE NORM OF THE GRADIENT (I.E.,	ZXMIN
C		$SQRT(G(1)**2 + G(2)**2 + \dots + G(N)**2)$	ZXMIN
C		$I = 2$, THE NUMBER OF FUNCTION EVALUATIONS	ZXMIN
C		PERFORMED.	ZXMIN
C		$I = 3$, AN ESTIMATE OF THE NUMBER OF	ZXMIN
C		SIGNIFICANT DIGITS IN THE FINAL	ZXMIN
C		PARAMETER ESTIMATES.	ZXMIN
C	IER	- ERROR PARAMETER (OUTPUT)	ZXMIN
C		TERMINAL ERROR	ZXMIN
C		IER = 129 IMPLIES THAT THE INITIAL HESSIAN	ZXMIN
C		USED BY ZXMIN IS NOT POSITIVE DEFINITE,	ZXMIN
C		EVEN AFTER ADDING A MULTIPLE OF THE	ZXMIN
C		IDENTITY TO MAKE ALL DIAGONAL ELEMENTS	ZXMIN
C		POSITIVE.	ZXMIN
C		IER = 130 IMPLIES THAT THE ITERATION WAS	ZXMIN
C		TERMINATED DUE TO ROUNDING ERRORS	ZXMIN
C		BECOMING DOMINANT. THE PARAMETER	ZXMIN
C		ESTIMATES HAVE NOT BEEN DETERMINED TO	ZXMIN
C		NSIG DIGITS.	ZXMIN
C		IER = 131 IMPLIES THAT THE ITERATION WAS	ZXMIN
C		TERMINATED BECAUSE MAXFN WAS EXCEEDED.	ZXMIN
C	SUBROUTINE ZXMIN	(FUNCT,N,NSIG,MAXFN,IPT,X,H,G,F,W,IER)	ZXMIN
C		SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS	ZXMIN
C	INTEGER	N,NSIG,MAXFN,IPT,IER	ZXMIN
C	REAL	X(N),G(N),H(1),F,W(1)	ZXMIN
C		SPECIFICATIONS FOR LOCAL VARIABLES	ZXMIN
C	INTEGER	IG,IGG,IS,IDIFF,IR,IJ,I,J,NM1,JJ,JP1,L,KJ,K,	ZXMIN
C		IFN,LINK,ITN,IL,IP1,JNT,NP1,JB,NJ	ZXMIN

	H(IJ) = ZERO	ZXMIN
	IJ = IJ+1	ZXMIN
10	CONTINUE	ZXMIN
	IJ = IJ+1	ZXMIN
15	CONTINUE	ZXMIN
20	IF (IOPT.NE.0) GO TO 30	ZXMIN
C	SET DIAGONAL ELEMENTS OF H TO ONE	ZXMIN
	IJ = 0	ZXMIN
	DO 25 I=1,N	ZXMIN
	IJ = IJ+I	ZXMIN
	H(IJ) = ONE	ZXMIN
25	CONTINUE	ZXMIN
	GO TO 95	ZXMIN
C	GET DIAGONAL ELEMENTS OF HESSIAN	ZXMIN
30	IM1 = 1	ZXMIN
	NM1 = 1	ZXMIN
	NP1 = N+1	ZXMIN
	DO 35 I=2,NP1	ZXMIN
	HHH = H2*AMAX1(ABS(X(IM1)),AX)	ZXMIN
	G(IM1) = X(IM1)+HHH	ZXMIN
	CALL FUNCT(N,G,F2)	ZXMIN
	G(IM1) = X(IM1)-HHH	ZXMIN
	CALL FUNCT(N,G,FF)	ZXMIN
	H(NM1) = (FF-F+F2-F)/(HHH*HHH)	ZXMIN
	G(IM1) = X(IM1)	ZXMIN
	IM1 = I	ZXMIN
	NM1 = I+NM1	ZXMIN
35	CONTINUE	ZXMIN
	IFN = IFN+N+N	ZXMIN
	IF (IOPT.NE.3 .OR. N.EQ.1) GO TO 50	ZXMIN
C	GET THE REST OF THE HESSIAN	ZXMIN
	JJ = 1	ZXMIN
	II = 2	ZXMIN

DO 40 I=2,N		ZXMIN
GHH = H2*AMAX1(ABS(X(I)),AX)		ZXMIN
DO 40 J=1,JJ		ZXMIN
HHH = H2*AMAX1(ABS(X(J)),AX)		ZXMIN
G(I) = X(I)+GHH		ZXMIN
G(J) = X(J)+HHH		ZXMIN
CALL FUNCT(N,G,F22)		ZXMIN
G(I) = X(I)-GHH		ZXMIN
CALL FUNCT(N,G,F12)		ZXMIN
G(J) = X(J)-HHH		ZXMIN
CALL FUNCT(N,G,F11)		ZXMIN
G(I) = X(I)+GHH		ZXMIN
CALL FUNCT(N,G,F21)		ZXMIN
H(11) = (F22-F21-F12+F11)/(4.*HHH*GHH)		ZXMIN
G(J) = X(J)		ZXMIN
II = II+1		ZXMIN
40 CONTINUE		ZXMIN
G(1) = X(1)		ZXMIN
JJ = JJ+1		ZXMIN
II = II+1		ZXMIN
45 CONTINUE		ZXMIN
IFN = IFN+((N*N-N)*2)		ZXMIN
C	ADD MULTIPLE OF IDENTITY TO	ZXMIN
C	MAKE DIAGONAL ELEMENTS POSITIVE	ZXMIN
50 HMIN = H(1)		ZXMIN
HMAX = H(1)		ZXMIN
NM1 = 1		ZXMIN
DO 55 I=1,N		ZXMIN
HMIN = AMIN1(HMIN,H(NM1))		ZXMIN
HMAX = AMAX1(HMAX,H(NM1))		ZXMIN
NM1 = NM1+I+1		ZXMIN
55 CONTINUE		ZXMIN
HMIN = AMAX1(0.01*(ABS(HMAX)+ABS(HMIN))-HMIN,0.0)		ZXMIN
NM1 = 1		ZXMIN
DO 60 I=1,N		ZXMIN

	H(NM1) = H(NM1)+HMIN	ZXMIN
	NM1 = NM1+I+1	ZXMIN
60	CONTINUE	ZXMIN
C	FACTOR H TO L*U*L-TRANSPOSE	ZXMIN
	IF = N	ZXMIN
	IF (N.GT.1) GO TO 65	ZXMIN
	IF (H(1).GT.ZERO) GO TO 95	ZXMIN
	H(1) = ZERO	ZXMIN
	IF = 0	ZXMIN
	GO TO 90	ZXMIN
65	NM1 = N-1	ZXMIN
	JJ = 0	ZXMIN
	DO 85 J=1,N	ZXMIN
	JP1 = J+1	ZXMIN
	JJ = JJ+J	ZXMIN
	HJJ = H(JJ)	ZXMIN
	IF (HJJ.GT.ZERO) GO TO 70	ZXMIN
	H(JJ) = ZERO	ZXMIN
	IF = IF-1	ZXMIN
	GO TO 85	ZXMIN
70	IF (J.EQ.N) GO TO 85	ZXMIN
	IJ = JJ	ZXMIN
	L = 0	ZXMIN
	DO 80 I=JP1,N	ZXMIN
	L = L+1	ZXMIN
	IJ = IJ+I-1	ZXMIN
	V = H(IJ)/HJJ	ZXMIN
	KJ = IJ	ZXMIN
	DO 75 K=I,N	ZXMIN
	H(KJ+L) = H(KJ+L)-H(KJ)*V	ZXMIN
	KJ = KJ+K	ZXMIN
75	CONTINUE	ZXMIN
	H(IJ) = V	ZXMIN

80	CONTINUE	ZXMIN
85	CONTINUE	ZXMIN
90	IF (IR.EQ.N) GO TO 95	ZXMIN
	IER = 129	ZXMIN
	GO TO 9000	ZXMIN
95	ITN = 0	ZXMIN
	DF = -ONE	ZXMIN
C	EVALUATE GRADIENT W(IG+I), I=1,...,N	ZXMIN
100	LINK = 1	ZXMIN
	GO TO 280	ZXMIN
105	CONTINUE	ZXMIN
C	BEGIN ITERATION LOOP	ZXMIN
	IF (IFN.GE.MAXFN) GO TO 240	ZXMIN
	ITN = ITN+1	ZXMIN
	DO 110 I=1,N	ZXMIN
	W(I) = -W(IG+I)	ZXMIN
110	CONTINUE	ZXMIN
C	DETERMINE SEARCH DIRECTION W	ZXMIN
C	BY SOLVING $H*W = -G$ WHERE	ZXMIN
C	$H = L*D*L-TRANSPOSE$	ZXMIN
	IF (IR.LT.N) GO TO 140	ZXMIN
C	N.EQ. 1	ZXMIN
	G(1) = W(1)	ZXMIN
	IF (N.GT.1) GO TO 115	ZXMIN
	W(1) = W(1)/H(1)	ZXMIN
	GO TO 140	ZXMIN
C	N.GT. 1	ZXMIN
115	II = 1	ZXMIN
C	SOLVE $L*W = -G$	ZXMIN
	DO 125 I=2,N	ZXMIN
	IJ = II	ZXMIN
	II = II+I	ZXMIN
	V = W(I)	ZXMIN
	IM1 = I-1	ZXMIN
	DO 120 J=1,IM1	ZXMIN


```

IF (IELX.EQ.ZERO) GO TO 245
AEPS = EPS/RELX
IER = 130
IF (GS0.GE.ZERO) GO TO 245
IF (DF.EQ.ZERO) GO TO 245
IER = 0
ALPHA = (-DF-DF)/GS0
IF (ALPHA.LE.ZERO) ALPHA = ONE
ALPHA = AMIN1(ALPHA,ONE)
IF (1DIF.FEQ.2) ALPHA = AMAX1(P1,ALPHA)
FF = F
TOT = ZERO
JNT = 0

```

C

SEARCH ALCNG X+ALPHA+W

```

150 IF (IFN.GE.MAXFN) GO TO 240
    DO 155 I=1,N
        W(I) = X(I)+ALPHA*W(1S+I)
155 CONTINUE
    CALL FUNCT(N,W,F1)
    IFN = IFN+1
    IF (F1.GE.F) GO TO 160
    F2 = F
    TOT = TOT+ALPHA
160 IER = 0
    F = F1
    DO 165 I=1,N
        X(I) = W(I)
165 CONTINUE
    IF (JNT-1) 170, 200, 205
170 IF (IFN.GE.MAXFN) GO TO 240
    DO 175 I=1,N
        W(I) = X(I)+ALPHA*W(1S+I)
175 CONTINUE
    CALL FUNCT(N,W,F1)
    IFN = IFN+1

```

[illegible]

IF (F1.GE.F) GO TO 205	ZXMIN
IF (F1+F2.GE.F+F .AND. SEVEN*F1+FIVE*F2.GT.TWELVE*F) JNT = 2	ZXMIN
TOT = TOT+ALPHA	ZXMIN
ALPHA = ALPHA+ALPHA	ZXMIN
GO TO 160	ZXMIN
180 CONTINUE	ZXMIN
IF (F.EQ.FF .AND. IDIFF.EQ.2 .AND. RELX.GT.EPS) IER = 130	ZXMIN
IF (ALPHA.LT.AEPS) GO TO 245	ZXMIN
IF (IFN.GE.MAXFN) GO TO 240	ZXMIN
ALPHA = HALF*ALPHA	ZXMIN
DO 185 I=1,N	ZXMIN
W(I) = X(I)+ALPHA*W(1S+I)	ZXMIN
185 CONTINUE	ZXMIN
CALL FUNCT(N,W,F2)	ZXMIN
IFN = IFN+1	ZXMIN
IF (F2.GE.F) GO TO 195	ZXMIN
TOT = TOT+ALPHA	ZXMIN
IER = 0	ZXMIN
F = F2	ZXMIN
DO 190 I=1,N	ZXMIN
X(I) = W(I)	ZXMIN
190 CONTINUE	ZXMIN
GO TO 200	ZXMIN
195 Z = F1	ZXMIN
IF (F1+F.GT.F2+F2) Z = ONE+HALF*(F-F1)/(F+F1-F2-F2)	ZXMIN
Z = AMAX1(P1,Z)	ZXMIN
ALPHA = Z*ALPHA	ZXMIN
JNT = 1	ZXMIN
GO TO 150	ZXMIN
200 IF (TOT.LT.AEPS) GO TO 245	ZXMIN
205 ALPHA = TOT	ZXMIN
C	ZXMIN
DO 210 I=1,N	ZXMIN
SAVE OLD GRADIENT	

	W(I) = W(IG+I)	ZXMIN
210	CONTINUE	ZXMIN
C	EVALUATE GRADIENT W(IG+I), I=1,...,N	ZXMIN
	LINK = 2	ZXMIN
	GO TO 280	ZXMIN
215	IF (IFN.GE.MAXFN) GO TO 240	ZXMIN
	GYS = ZFRC	ZXMIN
	DO 220 I=1,N	ZXMIN
	GYS = GYS+W(IG+I)*W(IS+I)	ZXMIN
	W(IGG+I) = W(I)	ZXMIN
220	CONTINUE	ZXMIN
	DF = FF-F	ZXMIN
	DGS = GYS-GS0	ZXMIN
	IF (DGS.LE.ZERO) GO TO 105	ZXMIN
	IF (DGS+ALPHA*GS0.GT.ZFRC) GO TO 230	ZXMIN
C	UPDATE HESSIAN H USING	ZXMIN
C	COMPLEMENTARY DFP FORMULA	ZXMIN
	SIG = ONE/GS0	ZXMIN
	IR = -IR	ZXMIN
	CALL ZXMJN(H,N,h,SIG,G,IR,0,ZERO)	ZXMIN
	DO 225 I=1,N	ZXMIN
	G(I) = W(IG+I)-W(IGG+I)	ZXMIN
225	CONTINUE	ZXMIN
	SIG = ONE/(ALPHA*DGS)	ZXMIN
	IR = -IR	ZXMIN
	CALL ZXMJN(H,N,G,SIG,w,IR,0,ZERO)	ZXMIN
	GO TO 105	ZXMIN
C	UPDATE HESSIAN USING	ZXMIN
C	DFP FORMULA	ZXMIN
230	ZZ = ALPHA/(DGS-ALPHA*GS0)	ZXMIN
	SIG = -ZZ	ZXMIN
	CALL ZXMJN(H,N,W,SIG,G,IR,0,FEPS)	ZXMIN
	Z = DGS*ZZ-ONE	ZXMIN
	DO 235 I=1,N	ZXMIN
	G(I) = W(IG+I)+Z*W(IGG+I)	ZXMIN

235	CONTINUE		ZXMIN
	SIG = ONE / (ZZ*DGS*DGS)		ZXMIN
	CALL ZXMJN(H,N,G,SIG,W,IR,0,ZERO)		ZXMIN
	GO TO 105		ZXMIN
240	IER = 131		ZXMIN
C		MAXFN FUNCTION EVALUATIONS	ZXMIN
	GO TO 250		ZXMIN
245	IF (IDIFF.EQ.2) GO TO 250		ZXMIN
C		CHANGE TO CENTRAL DIFFERENCES	ZXMIN
	IDIFF = 2		ZXMIN
	GO TO 100		ZXMIN
250	IF (IER.NE.0) GO TO 255		ZXMIN
	IF (RFLX.LE.EPS) GO TO 255		ZXMIN
	GO TO 100		ZXMIN
C		MOVE GRADIENT TO G AND RETURN	ZXMIN
255	GNRM = ZERO		ZXMIN
	DO 260 I=1,N		ZXMIN
	G(I) = W(IG+1)		ZXMIN
	GNRM = GNRM+G(I)*G(I)		ZXMIN
260	CONTINUE		ZXMIN
	GNRM = SQRT(GNRM)		ZXMIN
	W(1) = GNRM		ZXMIN
	W(2) = IFN		ZXMIN
	W(3) = -ALOG10(AMAX1(REPS,RELX))		ZXMIN
C		COMPUTE H = L*D*L-TRANSPOSE	ZXMIN
	IF (N.EQ.1) GO TO 9000		ZXMIN
	NP1 = N+1		ZXMIN
	NM1 = N-1		ZXMIN
	JJ = (N*(NP1))/2		ZXMIN
	DO 275 JB=1,NM1		ZXMIN
	JP1 = NP1-JB		ZXMIN
	JJ = JJ-JP1		ZXMIN
	HJJ = H(JJ)		ZXMIN
	IJ = JJ		ZXMIN

	L = 0	ZXMIN
	DO 270 I=JP1,N	ZXMIN
	L = L+1	ZXMIN
	IJ = IJ+I-1	ZXMIN
	V = H(IJ)*HJJ	ZXMIN
	KJ = IJ	ZXMIN
	DO 265 K=I,N	ZXMIN
	H(KJ+L) = H(KJ+L)+H(KJ)*V	ZXMIN
	KJ = KJ+K	ZXMIN
265	CONTINUE	ZXMIN
	H(IJ) = V	ZXMIN
270	CONTINUE	ZXMIN
	HJJ = H(JJ)	ZXMIN
275	CONTINUE	ZXMIN
	GO TO 9000	ZXMIN
C		EVALUATE GRADIENT
	280 IF (DIFF.EQ.2) GO TO 290	ZXMIN
C		FORWARD DIFFERENCES
C		GRADIENT = W(IG+I), I=1,...,N
	DO 285 I=1,N	ZXMIN
	Z = HH*AMAX1(ABS(X(I)),AX)	ZXMIN
	ZZ = X(I)	ZXMIN
	X(1) = ZZ+Z	ZXMIN
	CALL FUNCT(N,X,F1)	ZXMIN
	W(IG+I) = (F1-F)/Z	ZXMIN
	X(1) = ZZ	ZXMIN
285	CONTINUE	ZXMIN
	IFN = IFN+N	ZXMIN
	GO TO (105, 215), LINK	ZXMIN
C		CENTRAL DIFFERENCES
C		GRADIENT = W(IG+I), I=1,...,N
	290 DO 295 I=1,N	ZXMIN
	Z = HH*AMAX1(ABS(X(I)),AX)	ZXMIN
	ZZ = X(I)	ZXMIN
	X(1) = ZZ+Z	ZXMIN

```

      CALL FUNCT(N,X,F1)
      X(I) = ZZ-Z
      CALL FUNCT(N,X,F2)
      W(IG+1) = (F1-F2)/(Z+Z)
      X(I) = ZZ
295  CONTINUE
      IFN = IFN+N+N
      GO TO (105, 215), LINK
9000 CONTINUE

```

```

ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN

```

```

      IF (IER.NE.0) CALL UERTS1(IER,6HZXMIN )
9005 RETURN
      END

```

```

ZXMIN
ZXMIN
ZXMIN

```

ANNEXE C

Listage du sous-programme DCADRE utilisé pour l'évaluation des intégrales

C				DCADRE
C	PURPOSE	-	NUMERICAL INTEGRATION OF A FUNCTION USING	DCADRE
C			CAUTIOUS ADAPTIVE ROMBERG EXTRAPOLATION	DCADRE
C				DCADRE
C	USAGE	-	FUNCTION DCADRE (F,A,B,AERR,RERR,ERROR,IER)	DCADRE
C				DCADRE
C	ARGUMENTS	DCADRE	- ESTIMATE OF THE INTEGRAL OF F(X) FROM A TO B.	DCADRE
C			(OUTPUT).	DCADRE
C		F	- A SINGLE-ARGUMENT REAL FUNCTION SUBPROGRAM	DCADRE
C			SUPPLIED BY THE USER. (INPUT)	DCADRE
C			F MUST BE DECLARED EXTERNAL IN THE	DCADRE
C			CALLING PROGRAM.	DCADRE
C		A,B	- THE TWO ENDPOINTS OF THE INTERVAL OF	DCADRE
C			INTEGRATION. (INPUT)	DCADRE
C		AERR	- DESIRED ABSOLUTE ERROR IN THE ANSWER. (INPUT)	DCADRE
C		RERR	- DESIRED RELATIVE ERROR IN THE ANSWER. (INPUT)	DCADRE
C		ERROR	- ESTIMATED BOUND ON THE ABSOLUTE ERROR OF	DCADRE
C			THE OUTPUT NUMBER, DCADRE. (OUTPUT)	DCADRE
C		IER	- ERROR PARAMETER. (OUTPUT)	DCADRE
C			WARNING ERROR(WITH FIX)	DCADRE
C			IER = 65 IMPLIES THAT ONE OR MORE	DCADRE
C			SINGULARITIES WERE SUCCESSFULLY HANDLED.	DCADRE

C	IER = 66 IMPLIES THAT, IN SOME	DCADRE
C	SUBINTERVAL(S), THE ESTIMATE OF THE	DCADRE
C	INTEGRAL WAS ACCEPTED MERELY BECAUSE THE	DCADRE
C	ESTIMATED ERROR WAS SMALL, EVEN THOUGH NO	DCADRE
C	REGULAR BEHAVIOR WAS RECOGNIZED.	DCADRE
C	TERMINAL ERROR	DCADRE
C	IEF = 131 INDICATES FAILURE DUE TO	DCADRE
C	INSUFFICIENT INTERNAL WORKING STORAGE.	DCADRE
C	IER = 132 INDICATES FAILURE DUE TO	DCADRE
C	TOO MUCH NOISE IN THE FUNCTION (RELATIVE	DCADRE
C	TO THE GIVEN ERROR REQUIREMENTS) OR	DCADRE
C	DUE TO AN ILL-BEHAVED INTEGRAND.	DCADRE
C	IER = 133 INDICATES THAT RERR IS GREATER	DCADRE
C	THAN 0.1, OR RERR IS LESS THAN 0.0, OR	DCADRE
C	RERR IS TOO SMALL FOR THE PRECISION OF	DCADRE
C	THE MACHINE.	DCADRE
C		DCADRE
C	PRECISION/HARDWARE - SINGLE AND DOUBLE/H32	DCADRE
C	- SINGLE/H36,H48,H60	DCADRE
C		DCADRE
C	REQD. IMSL ROUTINES - UERTST,UGETIO	DCADRE
C		DCADRE
C	NOTATION - INFORMATION ON SPECIAL NOTATION AND	DCADRE
C	CONVENTIONS IS AVAILABLE IN THE MANUAL	DCADRE
C	INTRODUCTION OR THROUGH IMSL ROUTINE UHELP	DCADRE
C		DCADRE
C	REMARKS 1. DCADRE CAN, IN MANY CASES, HANDLE JUMP	DCADRE
C	DISCONTINUITIES. SEE DOCUMENT REFERENCE FOR FULL	DCADRE
C	DETAILS.	DCADRE
C	2. THE RELATIVE ERROR PARAMETER RERR MUST BE IN THE	DCADRE
C	INTERVAL (0.0,0.1) INCLUSIVELY. FOR EXAMPLE,	DCADRE
C	RERR = 0.1 INDICATES THAT THE ESTIMATE OF THE	DCADRE
C	INTEGRAL IS TO BE CORRECT TO ONE DIGIT, WHEREAS	DCADRE
C	RERR = .0001 CALLS FOR FOUR DIGITS OF ACCURACY.	DCADRE
C	IF DCADRE DETERMINES THAT THE RELATIVE ACCURACY	DCADRE

ERRA = ABS(AERR)

STEPMN = LENGTH/(TWO**MXSTGE)	DCADRE
STEPNM = AMAX1(LENGTH,ABS(A),ABS(B))*TEN	DCADRE
STAGE = HALF	DCADRE
ISTAGE = 1	DCADRE
FNSIZE = ZERO	DCADRE
PREVER = ZERO	DCADRE
REGLAR = .FALSE.	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
BEG = A	DCADRE
FBEG = F(BEG)*HALF	DCADRE
TS(1) = FBEG	DCADRE
IBEG = 1	DCADRE
EDN = B	DCADRE
FEND = F(EDN)*HALF	DCADRE
TS(2) = FEND	DCADRE
IENC = 2	DCADRE
5 RIGHT = .FALSE.	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
10 STEP = EDN - BEG	DCADRE
ASTEP = ABS(STEP)	DCADRE
IF (ASTEP .LT. STEPMN) GO TO 205	DCADRE
HRERR = STEPMN*ASTEP	DCADRE
IF (HRERR .EQ. STEPMN) GO TO 205	DCADRE
T(1,1) = FBEG + FEND	DCADRE
TABS = ABS(FBEG) + ABS(FEND)	DCADRE
L = 1	DCADRE
N = 1	DCADRE
H2CONV = .FALSE.	DCADRE
AITKEN = .FALSE.	DCADRE
15 LM1 = L	DCADRE
L = L + 1	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
THE GIVEN INTERVAL OF INTEGRATION IS THE FIRST INTERVAL CONSIDERED.	DCADRE
INVESTIGATION OF A PARTICULAR SUBINTERVAL BEGINS AT THIS POINT.	DCADRE
CALCULATE THE NEXT TRAPEZOID SUM, T(L,1), WHICH IS BASED ON *N2* + 1 EQUISPACED POINTS. HERE, N2 = N*2 = 2*(L-1).	DCADRE

```

N2 = N+N
FN = N2
ISTEP = (IEND - IBEG)/N
IF (ISTEP .GT. 1) GO TO 25
II = IEND
IEND = IEND + N
IF (IEND .GT. MAXTS) GO TO 200
HOVN = STEP/FN
III = IEND
FI = ONE
DO 20 I=1,N2,2
    TS(III) = TS(II)
    TS(III-1) = F(IEND - FI * HOVN)
    FI = FI+TWO
    III = III-2
    II = II-1
20 CONTINUE
ISTEP = 2
25 ISTEP2 = IBEG + ISTEP/2

```

C
C
C
C

```

IT = 1
VINT = STEP*T(L,1)
TABTLM = TABS*TEN

```


	FNSIZE = AMAX1(FNSIZE,ABS(T(L,1)))	DCADRE
	ERGL = ASTEP*FNSIZE*TEN	DCADRE
	ERGOAL = STAGE*AMAX1(ERRA,ERRR*ABS(CUREST+VINT))	DCADRE
C		DCADRE
C	COMPLETE ROW L AND COLUMN L OF *T* ARRAY.	DCADRE
	FEXTRP = ONE	DCADRE
	DO 35 I=1,LM1	DCADRE
	FEXTRP = FEXTRP*FOUR	DCADRE
	T(I,L) = T(L,I) - T(L-1,I)	DCADRE
	T(L,I+1) = T(L,I) + T(I,L)/(FEXTRP-ONE)	DCADRE
	35 CONTINUE	DCADRE
	ERRER = ASTEP*ABS(T(1,L))	DCADRE
C		DCADRE
C	PRELIMINARY DECISION PROCEDURE	DCADRE
	IF L = 2 AND T(2,1) = T(1,1),	DCADRE
C	GO TO 135 TO FOLLOW UP THE	DCADRE
C	IMPRESSION THAT INTERGRAND IS	DCADRE
C	STRAIGHT LINE.	DCADRE
	IF (L .GT. 2) GO TO 40	DCADRE
	HRERR = TABS+P1*ABS(T(1,2))	DCADRE
	IF (HRERR .EQ. TABS) GO TO 135	DCADRE
	GO TO 15	DCADRE
C		DCADRE
C	CALCULATE NEXT RATIOS FOR	DCADRE
	COLUMNS 1,...,L-2 OF T-TABLE	DCADRE
C	RATIO IS SET TO ZERO IF DIFFERENCE	DCADRE
C	IN LAST TWO ENTRIES OF COLUMN IS	DCADRE
C	ABOUT ZERO	DCADRE
	40 DO 45 I=2,LM1	DCADRE
	DIFF = ZERO	DCADRE
	HRERR = TABTLM+ABS(T(I-1,L))	DCADRE
	IF (HRERR .NE. TABTLM) DIFF = T(I-1,LM1)/T(I-1,L)	DCADRE
	T(I-1,LM1) = DIFF	DCADRE
	45 CONTINUE	DCADRE
	IF (ABS(FCUE-T(1,LM1)) .LE. H2TOL) GO TO 60	DCADRE
	IF (T(1,LM1) .EQ. ZERO) GO TO 55	DCADRE
	IF (ABS(TWO-ABS(T(1,LM1))) .LT. JUMFTL) GO TO 130	DCADRE
	IF (L .EQ. 3) GO TO 15	DCADRE
	H2CONV = .FALSE.	DCADRE

IF (ABS((T(1,LM1)-T(1,L-2))/T(1,LM1)) .LE. AITTOL) GO TO 75	DCADRE
50 IF (REGLAR) GO TO 55	DCADRE
IF (L .EQ. 4) GO TO 15	DCADRE
HRERR = ERGL+EPREF	DCADRE
55 IF (ERRER .GT. ERGOAL .AND. HRERR .NE. ERGL) GO TO 175	DCADRE
GO TO 145	DCADRE
C CAUTIOUS ROMBERG EXTRAPOLATION	DCADRE
60 IF (H2CONV) GO TO 65	DCADRE
AITKEN = .FALSE.	DCADRE
H2CONV = .TRUE.	DCADRE
65 FEXTRP = FOUR	DCADRE
70 IT = IT + 1	DCADRE
VINT = STEP*T(L,IT)	DCADRE
ERRER = ABS(STEP/(FEXTRP-ONE)*T(IT-1,L))	DCADRE
IF (ERRER .LE. ERGOAL) GO TO 160	DCADRE
HRERR = ERGL+ERRER	DCADRE
IF (HRERR .EQ. ERGL) GO TO 160	DCADRE
IF (IT .EQ. LM1) GO TO 125	DCADRE
IF (T(IT,LM1) .EQ. ZERO) GO TO 70	DCADRE
IF (T(IT,LM1) .LE. FEXTRP) GO TO 125	DCADRE
IF (ABS(T(IT,LM1)/FOUR-FEXTRP)/FEXTRP .LT. AITTOL)	DCADRE
1 FEXTRP = FEXTRP*FOUR	DCADRE
GO TO 70	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
75 IF (T(1,LM1) .LT. AITLOW) GO TO 17	DCADRE
IF (AITKEN) GO TO 80	DCADRE
H2CONV = .FALSE.	DCADRE
AITKEN = .TRUE.	DCADRE
80 FEXTRP = T(L-2,LM1)	DCADRE
IF (FEXTRP .GT. FOURP5) GO TO 65	DCADRE
IF (FEXTRP .LT. AITLOW) GO TO 175	DCADRE
IF (ABS(FEXTRP-T(L-3,LM1))/T(1,LM1) .GT. H2TOL) GO TO 175	DCADRE

INTEGRAND MAY HAVE X**ALPHA TYPE
SINGULARITY
RESULTING IN A RATIO OF *SING* =
2**(ALPHA + 1)

UCADRE
DCADRE
DCAGRE

108

FBEG2 = FBEG+FBEG	DCADRE
DO 140 I=1,4	DCADRE
DIFF = ABS(F(BEG+RN(I)*STEP) - FBEG2-RN(I)*SLOPE)	DCADRE
HRERR = TABTLM+DIFF	DCADRE
IF(HRERR .NE. TABTLM) GO TO 155	DCADRE
140 CONTINUE	DCADRE
GO TO 160	DCADRE
C	NOISE MAY BE DOMINANT FEATURE
C	ESTIMATE NOISE LEVEL BY COMPARING
C	THE VALUE OF THE INTEGRAND AT
C	FOUR *RANDOMLY CHOSEN* POINTS WITH
C	THE VALUE OF THE STRAIGHT LINE
C	INTERPOLATING THE INTEGRAND AT THE
C	TWO ENDPOINTS. IF SMALL ENOUGH,
C	ACCEPT *VINT*
145 SLOPE = (FEND-FBEG)*TWO	DCADRE
FBEG2 = FBEG+FBEG	DCADRE
I = 1	DCADRE
150 DIFF = ABS(F(BEG+RN(I)*STEP) - FBEG2-RN(I)*SLOPE)	DCADRE
155 ERROR = AMAX1(ERERR,ASTEP*DIFF)	DCADRE
HRERR = ERGL+ERRER	DCADRE
IF (ERRER .GT. ERGOAL .AND. HRERR .NE. ERGL) GO TO 175	DCADRE
I = I+1	DCADRE
IF (I .LE. 4) GO TO 150	DCADRE
IER = 66	DCADRE
C	INTERGRATION OVER CURRENT SUB-
C	INTERVAL SUCCESSFUL
C	ADD *VINT* TO *DCADRE* AND *ERRER*
C	TO *ERROR*, THEN SET UP NEXT SUB-
C	INTERVAL, IF ANY.
160 CADRE = CADRE + VINT	DCADRE
ERROR = ERROR + ERRER	DCADRE
IF (RIGHT) GO TO 165	DCADRE
ISTAGE = ISTAGE - 1	DCADRE
IF (ISTAGE .EQ. 0) GO TO 220	DCADRE
REGLAT = REGLSV(ISTAGE)	DCADRE

BEG = BEGIN(ISTAGE)	DCADRE
EDN = FINIS(ISTAGE)	DCADRE
CUREST = CUREST - EST(ISTAGE+1) * VINT	DCADRE
IENC = IBEG - 1	DCADRE
FENC = TS(IEND)	DCADRE
IBEG = IBEGS(ISTAGE)	DCADRE
GO TO 180	DCADRE
165 CUREST = CUREST + VINT	DCADRE
STAGE = STAGE+STAGE	DCADRE
IEND = IBEG	DCADRE
IBEG = IBEGS(ISTAGE)	DCADRE
EDN = BEG	DCADRE
BEG = BEGIN(ISTAGE)	DCADRE
FENC = FBEG	DCADRE
FBEG = TS(IBEG)	DCADRE
GO TO 5	DCADRE
C	INTEGRATION OVER CURRENT SUBINTERVAL
C	IS UNSUCCESSFUL. MARK SUBINTERVAL
C	FOR FURTHER SUBDIVISION. SET UP
C	NEXT SUBINTERVAL.
170 REGLAR = .TRUE.	DCADRE
175 IF (ISTAGE .EQ. MXSTGE) GO TO 205	DCADRE
IF (RIGHT) GO TO 185	DCADRE
REGLSV(ISTAGE+1) = REGLAR	DCADRE
BEGIN(ISTAGE) = BEG	DCADRE
IBEGS(ISTAGE) = IBEG	DCADRE
STAGE = STAGE*HALF	DCADRE
180 RIGHT = .TRUE.	DCADRE
BEG = (BEG+EDN)*HALF	DCADRE
IBEG = (IBEG+IEND)/2	DCADRE
TS(IBEG) = TS(IBEG)*HALF	DCADRE
FBEG = TS(IBEG)	DCADRE
GO TO 10	DCADRE
185 NNLEFT = IBEG - IBEGS(ISTAGE)	DCADRE
IF (IEND+NNLEFT .GE. MAXIS) GO TO 200	DCADRE
III = IBEGS(ISTAGE)	DCADRE
II = IEND	DCADRE

DO 190 I=III,IBEG	DCADRE
II = II + 1	DCADRE
TS(II) = TS(I)	DCADRE
190 CONTINUE	DCADRE
DO 195 I=IBEG,II	DCADRE
TS(III) = TS(I)	DCADRE
III = III + 1	DCADRE
195 CONTINUE	DCADRE
IEND = IEND + 1	DCADRE
IBEG = IEND - NNLEFT	DCADRE
FEND = FBEG	DCADRE
FBEG = TS(1BEG)	DCADRE
FINIS(ISTAGE) = EDN	DCADRE
EDN = BEG	DCADRE
BEG = BEGIN(ISTAGE)	DCADRE
BEGIN(ISTAGE) = EDN	DCADRE
REGLSV(ISTAGE) = FEGLAR	DCADRE
ISTAGE = ISTAGE + 1	DCADRE
REGLAR = REGLSV(ISTAGE)	DCADRE
EST(ISTAGE) = VINT	DCADRE
CUREST = CUREST + EST(ISTAGE)	DCADRE
GO TO 5	DCADRE
C	DCADRE
C	DCADRE
200 IER = 131	DCADRE
GO TO 215	DCADRE
205 IER = 132	DCADRE
GO TO 215	DCADRE
210 IER = 133	DCADRE
215 CADRE = CUREST + VINT	DCADRE
220 DCADRE = CADRE	DCADRE
9000 CONTINUE	DCADRE
IF (IER .NE. 0) CALL UERTST (IER,6HDCADRE)	DCADRE
9005 RETURN	DCADRE
END	DCADRE

FAILURE TO HANDLE GIVEN INTEGRATION PROBLEM

C	IER = 66 IMPLIES THAT, IN SOME	DCADRE
C	SUBINTERVAL(S), THE ESTIMATE OF THE	DCADRE
C	INTEGRAL WAS ACCEPTED MERELY BECAUSE THE	DCADRE
C	ESTIMATED ERROR WAS SMALL, EVEN THOUGH NO	DCADRE
C	REGULAR BEHAVIOR WAS RECOGNIZED.	DCADRE
C	TERMINAL ERROR	DCADRE
C	IER = 131 INDICATES FAILURE DUE TO	DCADRE
C	INSUFFICIENT INTERNAL WORKING STORAGE.	DCADRE
C	IER = 132 INDICATES FAILURE DUE TO	DCADRE
C	TOO MUCH NOISE IN THE FUNCTION (RELATIVE	DCADRE
C	TO THE GIVEN ERROR REQUIREMENTS) OR	DCADRE
C	DUE TO AN ILL-BEHAVED INTEGRAND.	DCADRE
C	IER = 133 INDICATES THAT RERR IS GREATER	DCADRE
C	THAN 0.1, OR RERR IS LESS THAN 0.0, OR	DCADRE
C	RERR IS TOO SMALL FOR THE PRECISION OF	DCADRE
C	THE MACHINE.	DCADRE
C		DCADRE
C	PRECISION/HARDWARE - SINGLE AND DOUBLE/H32	DCADRE
C	- SINGLE/H36,H48,H60	DCADRE
C		DCADRE
C	REQD. IMSL ROUTINES - UERTST,UGETIO	DCADRE
C		DCADRE
C	NOTATION - INFORMATION ON SPECIAL NOTATION AND	DCADRE
C	CONVENTIONS IS AVAILABLE IN THE MANUAL	DCADRE
C	INTRODUCTION OR THROUGH IMSL ROUTINE UHELP	DCADRE
C		DCADRE
C	REMARKS 1. DCADRE CAN, IN MANY CASES, HANDLE JUMP	DCADRE
C	DISCONTINUITIES. SEE DOCUMENT REFERENCE FOR FULL	DCADRE
C	DETAILS.	DCADRE
C	2. THE RELATIVE ERROR PARAMETER RERR MUST BE IN THE	DCADRE
C	INTERVAL (0.0,0.1) INCLUSIVELY. FOR EXAMPLE,	DCADRE
C	RERR = 0.1 INDICATES THAT THE ESTIMATE OF THE	DCADRE
C	INTEGRAL IS TO BE CORRECT TO ONE DIGIT, WHEREAS	DCADRE
C	RERR = .0001 CALLS FOR FOUR DIGITS OF ACCURACY.	DCADRE
C	IF DCADRE DETERMINES THAT THE RELATIVE ACCURACY	DCADRE

C	REQUIREMENTS CANNOT BE SATISFIED, IER IS SET TO	DCADRE
C	133 (RERR SHOULD BE LARGE ENOUGH THAT, WHEN ADDED	DCADRE
C	TO 100.0, THE RESULT IS A NUMBER GREATER THAN	DCADRE
C	100.0).	DCADRE
C	3. THE ABSOLUTE ERROR PARAMETER, AERR, SHOULD BE NON-	DCADRE
C	NEGATIVE. IN ORDER TO GIVE A REASONABLE VALUE FOR	DCADRE
C	AERR, THE USER MUST KNOW THE APPROXIMATE MAGNITUDE	DCADRE
C	OF THE INTEGRAL BEING COMPUTED. IN MANY CASES IT IS	DCADRE
C	SATISFACTORY TO USE AERR = 0.0. IN THIS CASE, ONLY	DCADRE
C	THE RELATIVE ERROR REQUIREMENT IS SATISFIED IN THE	DCADRE
C	COMPUTATION.	DCADRE
C	4. EVEN WHEN IER IS NOT EQUAL TO 0, DCADRE RETURNS THE	DCADRE
C	BEST ESTIMATE THAT HAS BEEN COMPUTED.	DCADRE
C	QUOTING FROM THE DOCUMENT REFERENCE- A VERY CAUTIOUS	DCADRE
C	MAN WOULD ACCEPT DCADRE ONLY IF IER IS 0 OR 65. THE	DCADRE
C	MERELY REASONABLE MAN WOULD KEEP THE FAITH EVEN IF	DCADRE
C	IER IS 66. THE ADVENTUROUS MAN IS QUITE OFTEN RIGHT	DCADRE
C	IN ACCEPTING DCADRE EVEN IF IER IS 131 OR 132.	DCADRE
C	5. DCADRE MAY RETURN WRONG ANSWERS IF F HAS A PERIODIC	DCADRE
C	FACTOR WITH HIGH FREQUENCY AND THE INTERVAL (A,B)	DCADRE
C	CONTAINS AN INTEGRAL NUMBER OF PERIODS. IN THIS CASE	DCADRE
C	THE EASIEST FIX IS TO DIVIDE THE INTERVAL INTO TWO	DCADRE
C	SUBINTERVALS (A,C) AND (C,B) SUCH THAT NEITHER	DCADRE
C	CONTAINS AN INTEGRAL NUMBER OF PERIODS (PICK C AT	DCADRE
C	RANDOM), AND CALL DCADRE TO INTEGRATE OVER EACH	DCADRE
C	SUBINTERVAL.	DCADRE
C		DCADRE
C	COPYRIGHT - 1978 BY IMSL, INC. ALL RIGHTS RESERVED.	DCADRE
C		DCADRE
C	WARRANTY - IMSL WARRANTS ONLY THAT IMSL TESTING HAS BEEN	DCADRE
C	APPLIED TO THIS CODE. NO OTHER WARRANTY,	DCADRE
C	EXPRESSED OR IMPLIED, IS APPLICABLE.	DCADRE
C		DCADRE
C	-----	DCADRE
C		DCADRE
C	REAL FUNCTION DCADRE (F,A,B,AERR,RERR,ERRCR,IER)	DCADRE
C	SPECIFICATIONS FOR ARGUMENTS	DCADRE

ANNEXE D

Equation de Schrödinger dans le système de coordonnées du centre de masse et coordonnées relatives

Il s'agit d'exprimer l'équation (5.5) dans le système de coordonnées du centre de masse et coordonnées relatives

$$\vec{R}_1 = (x_1 - X, y_1 - Y, z_1 - Z) = (X_1, Y_1, Z_1) \quad (D.1)$$

$$\vec{R}_2 = (x_2 - X, y_2 - Y, z_2 - Z) = (X_2, Y_2, Z_2) \quad (D.2)$$

$$\vec{U} = \frac{1}{M+2m} (MX + mx_1 + mx_2, MY + my_1 + my_2, MZ + mz_1 + mz_2) \quad (D.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial}{\partial U_1} + \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X_1} + \frac{\partial X_2}{\partial X} \frac{\partial}{\partial X_2} \quad (D.4)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial X^2} &= \left(\frac{\partial U_1}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial U_1^2} + \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial U_1 \partial X_1} + \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial X_2}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial U_1 \partial X_2} \\ &\quad + \left(\frac{\partial X_1}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial X_2}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial X_1 \partial X_2} + \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial U_1 \partial X_1} \\ &\quad + \left(\frac{\partial X_2}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + \frac{\partial X_2}{\partial X} \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial X_1 \partial X_2} + \frac{\partial X_2}{\partial X} \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial U_1 \partial X_2} \\ &= \left(\frac{\partial U_1}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial U_1^2} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial X} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X_2^2} + 2 \frac{\partial U_1}{\partial X} \frac{\partial X_1}{\partial X} \frac{\partial^2}{\partial U_1 \partial X_1} \end{aligned}$$

$$+ 2 \frac{\partial U_x}{\partial x} \frac{\partial x_z}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial U_x \partial x_z} + 2 \frac{\partial x_z}{\partial x} \frac{\partial x_1}{\partial x} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_z} \quad (D.5)$$

De la même manière on calcule $\frac{\partial^2}{\partial Y^2}$ et $\frac{\partial^2}{\partial Z^2}$, ainsi

$$\begin{aligned} \Delta_R = & \left(\frac{M}{M+2m} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial U_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial U_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial U_z^2} \right] \\ & + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_z^2} \\ & - \left(\frac{2M}{M+2m} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial U_x \partial x_1} + \frac{\partial^2}{\partial U_y \partial y_1} + \frac{\partial^2}{\partial U_z \partial z_1} \right] \\ & - \left(\frac{2M}{M+2m} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial U_x \partial x_z} + \frac{\partial^2}{\partial U_y \partial y_z} + \frac{\partial^2}{\partial U_z \partial z_z} \right] \\ & + 2 \left[\frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_z} + \frac{\partial^2}{\partial y_1 \partial y_z} + \frac{\partial^2}{\partial z_1 \partial z_z} \right] \end{aligned} \quad (D.6)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = & \left(\frac{\partial U_x}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial U_x^2} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \left(\frac{\partial x_z}{\partial x_1} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_z^2} \\ & + 2 \frac{\partial U_x}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_1} \frac{\partial^2}{\partial U_x \partial x_1} + 2 \frac{\partial U_x}{\partial x_1} \frac{\partial x_z}{\partial x_1} \frac{\partial^2}{\partial U_x \partial x_z} \\ & + 2 \frac{\partial x_z}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_z} \end{aligned} \quad (D.7)$$

De la même manière on calcule $\frac{\partial^2}{\partial y_1^2}$ et $\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$, ainsi

$$\begin{aligned} \Delta_1 = & \left(\frac{m}{M+2m} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial u_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right] \\ & + 2 \left(\frac{m}{M+2m} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial u_x \partial x_1} + \frac{\partial^2}{\partial u_y \partial y_1} + \frac{\partial^2}{\partial u_z \partial z_1} \right] \end{aligned} \quad (D.8)$$

Le même calcul donne

$$\begin{aligned} \Delta_2 = & \left(\frac{m}{M+2m} \right)^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial u_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_z^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right] \\ & + 2 \left(\frac{m}{M+2m} \right) \left[\frac{\partial^2}{\partial u_x \partial x_2} + \frac{\partial^2}{\partial u_y \partial y_2} + \frac{\partial^2}{\partial u_z \partial z_2} \right] \end{aligned} \quad (D.9)$$

Utilisant (D.6), (D.8) et (D.9)

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \Delta_R + \frac{1}{m} [\Delta_1 + \Delta_2] &= \left[\frac{M}{(M+2m)^2} + \frac{2m}{(M+2m)^2} \right] \left[\frac{\partial^2}{\partial u_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_y^2} \right. \\ &+ \left. \frac{\partial^2}{\partial u_z^2} \right] + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \Delta_{R1} + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \Delta_{R2} \\ &+ \frac{2}{M} \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1 \partial y_2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1 \partial z_2} \\ &= \frac{1}{M+2m} \Delta_C + \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) (\Delta_{R1} + \Delta_{R2}) + \frac{2}{M} \nabla_{R1} \nabla_{R2} \end{aligned} \quad (D.10)$$

où c est relatif au centre de masse

Utilisant (D.10)

$$- \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{M} \Delta_R + \frac{1}{m} (\Delta_1 + \Delta_2) \right]$$

Devient en posant $\frac{1}{M} + \frac{1}{m} = \frac{1}{\mu}$

$$\frac{-\hbar^2}{2(M+2m)} \Delta_C - \frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_{R1} + \Delta_{R2}) - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{R1} \nabla_{R2} \quad (D.11)$$

En portant cette relation dans (4.4) on trouve l'équation (4.6)